

## 絹フィブロインの紫外線照射により生成する色素

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	西, 寿巳
巻/号	41巻1号
掲載ページ	p. 79-83
発行年月	1972年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 絹フィブロインの紫外線照射により 生成する色素

西 寿 巳

山口市・山口女子短期大学  
(1971年4月26日)

光による黄変絹の色素構造については、タンパク質分子の複雑さのために解明されにくい点が多い。絹、羊毛などのタンパク質および構成アミノ酸の紫外線による黄変については、Asquith<sup>1)</sup> およびその他の報告<sup>3,7,10,11,12)</sup> によると、いずれも色原体がペプチド鎖中の芳香族側鎖、特にトリプトファンとチロシンにあるとしている。また光によるタンパク質中のアミノ酸の減少についてもトリプトファンとチロシンが最も多い<sup>2)</sup>。

吉田ら<sup>11,12)</sup> はペプチド類の光増感自動酸化性は構成アミノ酸のそれと同じであるという観点にたつて、絹の黄変はチロシンを基質としトリプトファンを増感剤的なものとする考え方をしている。

これらに対し Meibek<sup>4,5)</sup> または Norton, Nicholls<sup>9)</sup> によると光エネルギーはペプチド中の芳香族側鎖によって吸収され、そのエネルギーは6員環をへてペプチド鎖の脱水素をおこし、共役二重結合をペプチド鎖上に生成して黄変をおこすと推論している。

以上のようなことが解明または推論されているが色素自体の構造については全く推察の域を出ていない。著者はその構造を究明する目的で色素の分離を試み数種の色素を得、その構造の概要を知り得た。黄変絹から分離されてくる色素には、構造の似たいくつかの分子が切断されてくるようで、これらが混在することが多い。本報告はエーテル可溶の数種の色素についてであるが、このほか分子の大きさ、構造の異なる種々の色素がフィブロインのペプチド鎖上に存在すると思われる。

本研究に際し、有益なご助言を蒙った九州大学渡辺忠雄教授、またスペクトルの測定に便宜をいただ

いた九州大学理学部構造化学教室にたいし深く感謝いたします。

### 材 料 と 方 法

#### 材 料

絹練羽二重(10匁付)を0.3% マルセル石けん液で80°C, 30分間処理して付着している可溶性不純物を除く。これを温湯処理した後流水で30分間充分洗浄し乾燥する。この試料を所定の大きさに切断して、水銀灯(15W,  $\lambda_{mx}$  2537 Å)の下に距離25 cm, 500~1000 hr, 20~30°Cの室温で照射する。得られた黄変絹は強力なく、ぼろぼろになり、多少べとつき気味の状態である。これを細断してフラスコに入れ、アセトンにて80°C, 100hr 還流冷却器を付して色素の浸出を行う。溶出された黄色液を濃縮し、エチルエーテルに溶解、汙過、乾燥して黄色油状の色素を得、これを粗色素とした。

#### 方 法

1. 紫外スペクトル：薄層クロマトグラフィーにより分離した色素について、島津製 マルチパーパス、スペクトロフォトメーターにより紫外スペクトルを測定した。
2. 赤外スペクトル：EPI-2型、日立赤外分光光度計を用い、KBr板に油状色素を塗布して赤外スペクトルを測定した。
3. けい光スペクトル：九州大学理学部構造化学教室において組立て設置<sup>6)</sup>(図1)により測定した。励起は、色素1では超高圧水銀灯の313 m $\mu$ 、色素2では435.8 m $\mu$ の輝線を使用し、温度は液体室素により-194°Cとした。
4. りん光スペクトル：NAKAHARA<sup>6)</sup>, NISHI<sup>8)</sup>ら

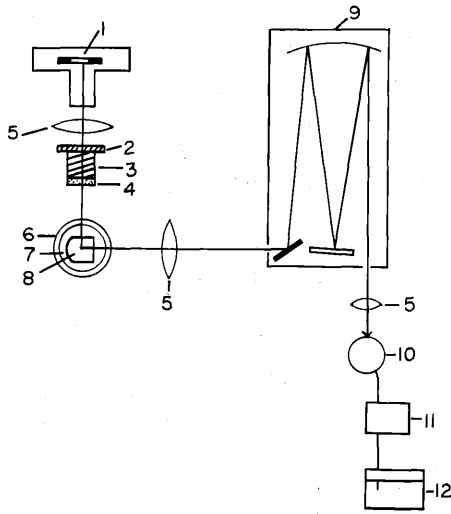


Fig. 1 Fluorescence spectrophotometric apparatus.

1. High pressure mercury arc lamp, type Orc-CHM-612 IKW.
2. Corning 7-5 glass filter.
3. Saturated  $\text{NiSO}_4$  aqueous solution.
4.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  aqueous solution, 0.2 g/l.
5. Condensing lens.
6. Quartz dewar vessel.
7. Liquid nitrogen.
8. Sample-cell.
9. Baush & Lomb 500mm monochrometer.
10. IP28 (RCA) photomultiplier.
11. RCA high sensitive micro-ammeter.
12. Hitachi QPD53 recorder.

の方法，ヒルガススペクトログラフ E 2 型によって，温度  $-194^\circ\text{C}$ ，励起  $313\text{m}\mu$  の水銀線により測定した。その他機構装置は図1のとおりである。

5. 窒素の測定：柳本微量分析装置，MN II 型，デュマ法により，試料を酸化銅と混ぜて炭酸ガス気流中で加熱分解し，試料中の窒素を窒素ガスに変え，その体積を測定し計算した。

### 結果と考察

#### 1. 黄色色素の分離

黄変絹から得られたエチルエーテル可溶の粗色素を，シリカゲル薄層クロマトグラフ法により，石油エーテルにて展開すると4種類の色素に分れる（図2-A）。得られた色素を，さらに石油エーテル：エ

チルエーテル=50：50にて展開すると図2-Bの如く分れる。これらの色素バンドをかきとり精製する

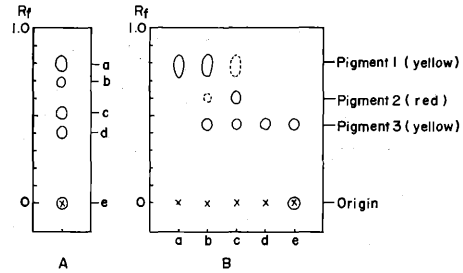


Fig. 2 Thin layer chromatograms of yellow pigment.

Solvent system: A...petroleum ether  
B...petroleum ether, ethyl ether (50 : 50)

と，色素1は淡黄色油状，色素2は赤色結晶状，色素3は濃黄色油状として得られた。これらの色素はデュマ法による元素分析の結果，窒素の含有量0%であった。したがって窒素原子は含まれていない。

#### 2. 色素1

色素1の紫外スペクトルを図3に示す。このスペ

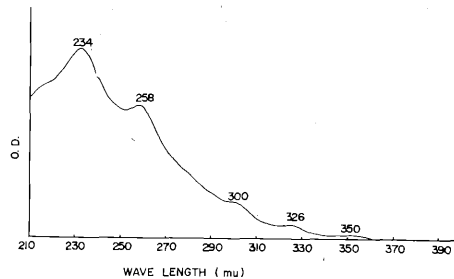


Fig. 3 Ultraviolet spectrum of pigment 1.

クトルの中でベンゼン環の吸収帯と考えられるものは  $258\text{m}\mu$  と  $234\text{m}\mu$  で，分子の長軸方向に置換基の存在を示す。 $300\text{m}\mu$ ， $326\text{m}\mu$ ， $350\text{m}\mu$  の吸収帯は  $\text{C}=\text{O}$  がベンゼン環および  $\text{C}=\text{C}$  などと共役してできる  $n \rightarrow \pi^*$  型の吸収帯と考えられる。

けい光スペクトルを図4に示す。けい光は非常に強く，常温でも少し濃いと目にはっきりと見える。スペクトルの振動解析から3種類の振動， $\sim 360\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 870\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 1070\text{cm}^{-1}$  が顕著であり，振動構造からベンゼン環に大きな置換基がついていることが推定される。

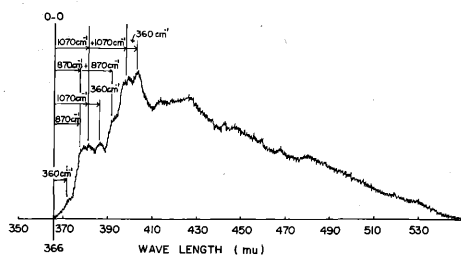


Fig. 4 Fluorescence spectrum of pigment 1 in ethyl-ether at  $-194^{\circ}\text{C}$

りん光スペクトルを図5に示す。430 $\mu$ 付近で1.1~1.6秒の寿命をもっている。この寿命の長さから色素1は芳香核を含むことが考えられる。けい光、りん光両スペクトルの波数の一致することから、けい光スペクトルに現れたものも芳香核によるものと考えられる。

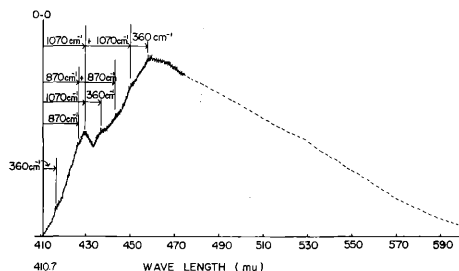


Fig. 5 Phosphorescence spectrum of pigment 1

色素1の赤外スペクトルを図6に示す。1600 $\text{cm}^{-1}$ 、1500 $\text{cm}^{-1}$ にベンゼン環の伸縮振動および3030 $\text{cm}^{-1}$ の肩にベンゼン環のCH伸縮振動に関する吸収が

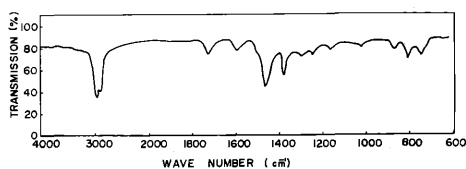


Fig. 6 Infrared spectrum of pigment 1

みられる。700~900 $\text{cm}^{-1}$ の吸収もベンゼン環のCH面外変角振動によるものと考えられる。1733 $\text{cm}^{-1}$ にはC=Oの伸縮振動に関する吸収があり、ベンゼン環の側鎖にC=Oの存在が考えられる。しか

しヒドロキシル基、カルボキシル基の存在は認められない。

### 3. 色素2

色素2の紫外、可視スペクトルを図7に示す。260 $\mu$ 付近の吸収は480 $\mu$ の吸収とくらべて弱すぎるために芳香族系の化合物ではなく、鎖状の化合物

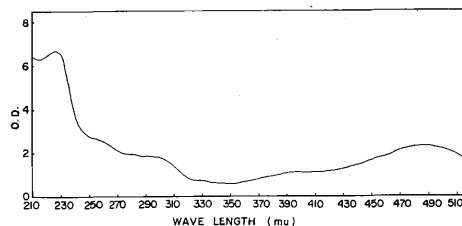


Fig. 7 Absorption spectrum of pigment 2.

であることが考えられる。250~300 $\mu$ の吸収はC=Oに基づくものと考えられ、赤色の原因はC=OとC=C等の共役が著しいものと推察される。

けい光、りん光は観測されなかった。一般に直鎖状化合物ではけい光、りん光が観察されないことから色素2には芳香核は含まれないと考えられる。

赤外吸収スペクトルは、色素2は微量で試料不足のために測定できなかった。

### 4. 色素3

色素3の紫外および赤外スペクトルを図8、9に示す。

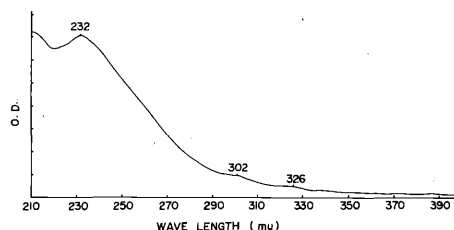


Fig. 8 Ultraviolet spectrum of pigment 3.

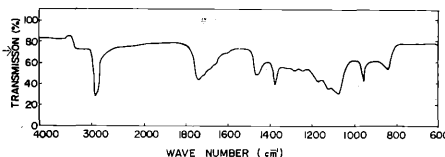


Fig. 9 Infrared spectrum of pigment 3.

両スペクトルから芳香核の存在は認められない。図9から960 $\text{cm}^{-1}$ に顕著な吸収がみられる。これは

C=C の CH 面外振動と考えられ、 $1650\text{cm}^{-1}$  付近の C=C 伸縮振動と共にエチレン結合の存在を示す。また  $1733\text{cm}^{-1}$  の C=O 伸縮振動と考え合せて、C=C と C=O の共役の著しい鎖状構造の黄色色素と考えられる。

以上のように本研究によって得られた3種の色素は、その化学構造の中に窒素を含まないことから、MEYBECK<sup>4,5)</sup>, NORTON<sup>9)</sup>らの推論しているペプチド主

鎖上の共役二重結合系  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R} \quad \text{O} \\ \parallel \quad | \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}- \end{array}$  による黄色色素ではなくて、ペプチド側鎖とくに芳香環の変化にもとづく色素と考えられる。

インドール酢酸、インドールプロピオン酸を紫外線照射して得た黄色色素を結果1と同様の処理で、色素1に相当する部分の紫外スペクトルを図10に示す。これは色素1 (図3)の紫外スペクトルと全く似たスペクトルを示した。インドール化合物が酸化

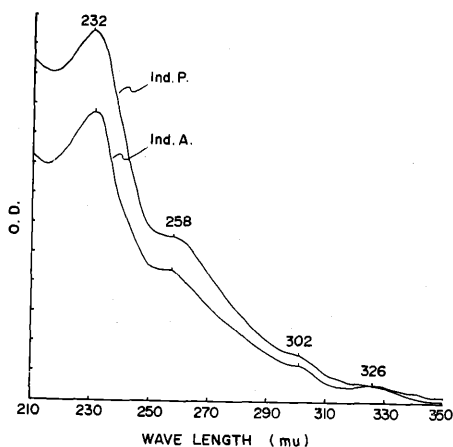


Fig. 10 Ultraviolet spectra of the pigment of indoleacetic acid and indolepropionic acid solutions produced by ultraviolet rays.

Ind. A. ... Pigment of indoleacetic acid.

Ind. P. ... Pigment of indolepropionic acid.

分解して色素1のような色素ができたとも考えられるが、これについては検討の余地が多分に残されている。

### 要約

紫外線照射によって生ずる絹フィブロインの黄色色素の構造を明らかにする目的で、著者は3種の色

素を黄変フィブロインから分離し、その構造の概略を知り得た。

1. 色素1は黄色油状の物質で、ベンゼン環を含み、その側鎖にカーボニル基をもつ化合物である。なおこれにはヒドロキシル基、カルボキシル基および窒素原子は含まれない。

2. 色素2は、赤色の結晶で、C=O と C=C の著しく共役した鎖状分子である。

3. 色素3は黄色油状の物質で、ベンゼン環は含まず、C=C と C=O の共役による鎖状構造の分子と考えられる。

4. インドール酢酸、インドールプロピオン酸の紫外線照射により生ずる色素の中に色素1の紫外スペクトルと全く似ているものがある。したがって色素1はインドール化合物の光酸化分解によって生ずるとも考えられるが、これについては検討の余地が多分に残されている。

5. この他分子の大きさ、構造の異なる種々の分解過程の色素がペプチド鎖上に存在すると考えられる。

### 文献

- 1) ASQUITH, R.S., L. HIRTH and D.E. RIVETT (1970): *Text. Res. J.*, **40**, 285-289.
- 2) GOMYO, T. and Y. SAKURAI (1969): *Agr. Bio. Chem.*, **31**, 1474-1481.
- 3) INGLIS, A.S. and F.G. LENNOX (1965): *Text. Res. J.*, **35**, 104-109.
- 4) MEYBECK, A. and J. MEYBECK (1965): *Wool Textile Res. Conf. Paris, Section, II*, 525-533.
- 5) MEYBECK, A. and J. MEYBECK (1967): *Photochemistry and Photobiology*, **6**, 365-378., **6**, 355-363.
- 6) NAKAHARA, A., M. KOYANAGI and Y. KANDA (1967): *J. Chem. Phys.*, **50**, 552-556.
- 7) 西寿巳 (1959): *長崎女子短大紀要*, **6**, 6-12.
- 8) NISHI, N., R. SHIMADA, and Y. KANADA (1970): *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **43**, 41-46.
- 9) NORTON, G.P. and C.H. NICHOLLS (1967): *Text. Res. J.*, **37**, 1031-1035.

- 10) 岡本奨 (1959) : 繊維誌, **15**, 800-804.                      12) 吉田善一・加藤勝 (1955) : 工化誌, **58**, 667  
11) 吉田善一・加藤勝 (1955) : 工化誌, **58**,                      -670.  
274-276.

### Summary

#### **Yellow pigment of silk fibroin produced by ultraviolet irradiation**

By

Hisami NISHII

In order to clarify the structure of yellow pigment of silk fibroin produced by ultraviolet irradiation, the author liberated three types of pigment from the yellow fibroin and obtained the following results by measuring ultraviolet, infrared, fluorescent spectra, etc.

(1) The pigment 1 was yellow colored oily substance with benzen ring and carbonyl radical in its side chain. But, hydroxyl radical, carboxyl radical and nitrogen atmos were not observed.

(2) The pigment 2 was of red crystal, which seemed to be the chain molecule of C=O and C=C radicals strongly conjugated.

(3) The pigment 3 was yellow colored oily substance, which seemed to be the chain molecule of C=O and C=C radicals conjugated.

(4) Ultraviolet spectra of the pigment of indoleacetic acid and indolepropionic acid produced by ultraviolet rays were closely similar to that of pigment 1.

Accordingly, the pigment 1 can be supposed to have produced by the photoxidative decomposition of indole compounds. But such assumption leaves room for further examination.

(5) Besides, other various types of pigment differing in moleculal size and structure seemed to be on the peptide chains.

*Yamaguchi Womens Junior College, Miyano, Yamaguchi-shi*)