

## アミノ酸及び類似構造物質の酸化より みたる絹 Fibroin の酸化

阿久根了・古賀克也

### I. 緒言

Dakin<sup>(1)</sup> によればアミノ酸は一般に酸化剤に対しては抵抗性弱く鉄塩の存在で  $H_2O_2$  を作用せしめると炭素 1 原子少ない酸に酸化され、Handovsky<sup>(2)</sup> によると鉄粉等の酸化触媒の存在で分子状酸素により酸化されアルデヒド・ケトン及び炭酸に分解する。絹 Fibroin 中のアミノ酸の酸化については中島<sup>(3)</sup>は tryptophane, tyrosine, alanine, glycine の 4 種につき  $KMnO_4$  の消費量を調べ Fibroin の化学的構造中 phenol 核が容易に酸化されると推定しており、村瀬等<sup>(4)</sup>は絹 Fibroin 構成アミノ酸 12 種につき  $KMnO_4$  で常温滴定し tyrosine 以外のアミノ酸は殆んど酸化されず絹 Fibroin に対する強酸化剤の作用は主として tyrosine の phenol 核に対して行われると推定している。Alexander & Gough<sup>(5)</sup> は羊毛中の tyrosine と絹 Fibroin 中の tyrosine とは反応性を異にすることを述べ glycine 以外のアミノ酸は pH=2 及び 10 で容易に塩素で酸化されることを述べている。絹 Fibroin の構造及びアミノ酸の量的組成については現在なお諸学者間に意見の一致をみないが筆者は Meyer<sup>(6)</sup> の構造説を参考にして主要アミノ酸につき  $KMnO_4$  で常温酸化を行った所、中島・村瀬等と同じ傾向を得たが  $KMnO_4$  の酸化条件を良好にして処理した所 tyrosine 以外のアミノ酸も相当酸化され、その状態が種々異なることを知った。

そこで若干の類似構造物質及び絹 Fibroin・家蚕テグス・Amilan 等についても  $KMnO_4$  消費量を測定し対照考察をなし絹 Fibroin の酸化機構の一端を推測した。

### II. 実験結果及び考察

#### i) 常温酸化

絹 Fibroin 中の主要アミノ酸 alanine glycine tyrosine 及び Amilan の単量体をなしてい

Table. I. Consumption of N/10  $KMnO_4$  (at room temp.)

subst.	time (min)	10	30	60	90	180
	Glycine		0.15	0.20	0.25	0.25
Alanine		0.20	0.26	0.26	0.26	0.30
$\epsilon$ -Amino caproic A.		0.50	0.60	0.75	0.95	1.50
Tyrosine		susp.*	susp.	susp.	susp.	susp.

\* suspended

る  $\epsilon$ -amino caproic acid を夫々硫酸酸性において常温で  $KMnO_4$  と作用せしめた。即ち (1:4) 硫酸 10cc と N/10  $KMnO_4$  10cc の混液に tyrosine は M/50 液 5cc を他のものは夫々

M/10 液 10cc 宛を加えて各時間放置後 N/10 蓚酸で滴加脱色し N/10  $\text{KMnO}_4$  で逆滴定して  $\text{KMnO}_4$  の消費量(c.c 数)を求めた。その結果は第 1 表の如くである。

glycine 及び alanine の  $\text{KMnO}_4$  消費量は時間経過と共に増加せず殆んど酸化されないことを示す。 $\epsilon$ -amino caproic acid は反応は緩慢だが時間と共に酸化は進行する。

しかも最初の 10 分迄の消費量の増加は後刻の夫れに比すれば大であり 10 分後の増加は緩慢だがほぼ直線状である。tyrosine は特別の酸化状態を示す。前述の  $\text{KMnO}_4$  の硫酸酸性溶液に tyrosine 液を注加すると忽ち橙褐色の懸濁液となるので M/50 tyrosine の硫酸酸性溶液 5cc に N/10  $\text{KMnO}_4$  を滴加した。最初は反応速度が大で滴加するや否や  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  イオンの色は消失してゆき溶液は微黄色となり、10cc 位滴加すると反応はやや緩慢となり桃色の消失がやや遅くなる。25cc 位滴加すると 1 滴加の際の色の消失に 1.0 分以上を要した。村瀬・中島はこの滴定数を以て消費量として表わしているが暫時放置するか温めると脱色する。この事は phenol 核の酸化は迅速なるもその後二次的な酸化反応が徐々に進行するためと思われる。

## ii) 加熱酸化

酸化反応を促進せしめる為加熱処理を施した。

類似構造物としては  $\text{NH}_2$  基を有する methylamine・オキシ酸として lactic acid, alanine 類似物質として propionic acid,  $\epsilon$ -amino caproic acid に類似するものとして caproic acid, tyrosine 類似物として phenol を用いた。絹 Fibroin 中の serine 含量は従来 1.8% (歐洲産)<sup>(7)</sup> 0.7% (日本産)<sup>(8)</sup>等とされていたがその後 Dunn & Shankmann<sup>(9)</sup> 及び岡本<sup>(10)</sup>等は 11~14% という多くの値を報告しているのでこれも試料として用いた。アミノ酸及び類似構造物質の濃度、量及び  $\text{KMnO}_4$  の量を次の如く決めて硫酸濃度 2.4 N で電気湯煎器中で 70°C に保ち各時間反応せしめた。

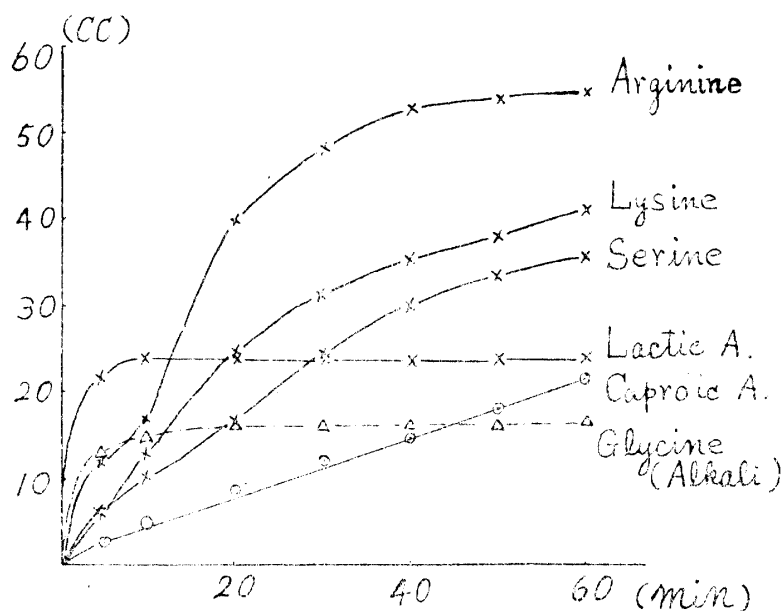
glycine,  $\alpha$ - 及び  $\beta$ -alanine, propionic acid, methylamine は夫々 M/10 液 5cc を水 5cc, (1:4) 硫酸 10cc N/10  $\text{KMnO}_4$  10cc 宛を入れた容器に注加した。tyrosine phenol は夫々 M/50 液 1cc, arginine, lysine, serine は M/10 1cc を caproic acid は M/20 液 2cc を採り N/10  $\text{KMnO}_4$  液量は 20cc として酸化を行つた。処定時間後速やかに N/10 蓚酸で脱色 N/10  $\text{KMnO}_4$  を以て逆滴定をして消費量を求めた。[methylamine 及び lysine は monohydrochloride のまま使用した。] 消費量は比較し易くするため M/50 液及び M/10 液 1cc を使用したのも M/10 液 5cc を採取したものとなすため実験値を換算して第 2 表及び Fig. 1, 2 に示した。

glycine,  $\alpha$ - 及び  $\beta$ -alanine, propionic acid の  $\text{KMnO}_4$  消費量は他のものに比し極めて小さく 60 分間作用せしめても僅少増加するのみであり酸性では加熱しても酸化抵抗性が大なることを示している。たゞしアルカリ性加熱酸化の場合は比較的反應速度も大で消費量も多く時間と共に増加している。 $\text{KMnO}_4$  による酸化は通常酸性では 2 分子の  $\text{KMnO}_4$  から 5 原子の酸素を出しアルカリ性及び中性では 3 原子の酸素を出し酸性における方が強酸化剤となるがアミノ酸

Table II. Consumption of M/10 KMnO<sub>4</sub> of each compound (per M/10-5cc) in acidic solution at 70°C

time (min) / subst.	5	10	20	30	40	50	60
	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
*Glycine	13.20	15.00	16.10	16.30	16.40	16.50	16.50
Glycine	0.12	0.22	0.30	0.30	0.35	0.40	0.45
$\alpha$ -Alanine	0.05	0.20	0.30	0.30	0.35	0.40	0.65
$\beta$ -Alanine	0.12	0.27	0.30	0.30	0.35	0.45	0.65
Propionic A.	0.20	0.35	0.45	0.50	0.50	0.60	0.65
Methylamine	1.67	2.55	4.40	4.95	5.30	5.50	5.55
Serine	6.50	10.05	17.00	25.00	30.50	34.00	36.00
Lactic A.	21.75	24.00	24.25	24.00	24.00	24.25	24.25
Tyrosine	171.25	171.25	171.25	172.50	172.50	176.25	175.00
Phenol	118.75	118.75	117.50	117.50	117.50	120.00	120.00
$\epsilon$ -Amino caproic A.	0.64	1.20	2.10	2.80	3.75	4.35	5.55
Caproic A.	3.00	5.50	9.00	12.75	15.00	18.25	22.00
Arginine	12.25	16.70	40.00	48.50	53.25	54.25	55.25
Lysine	6.25	13.20	25.00	32.50	35.75	38.25	41.75

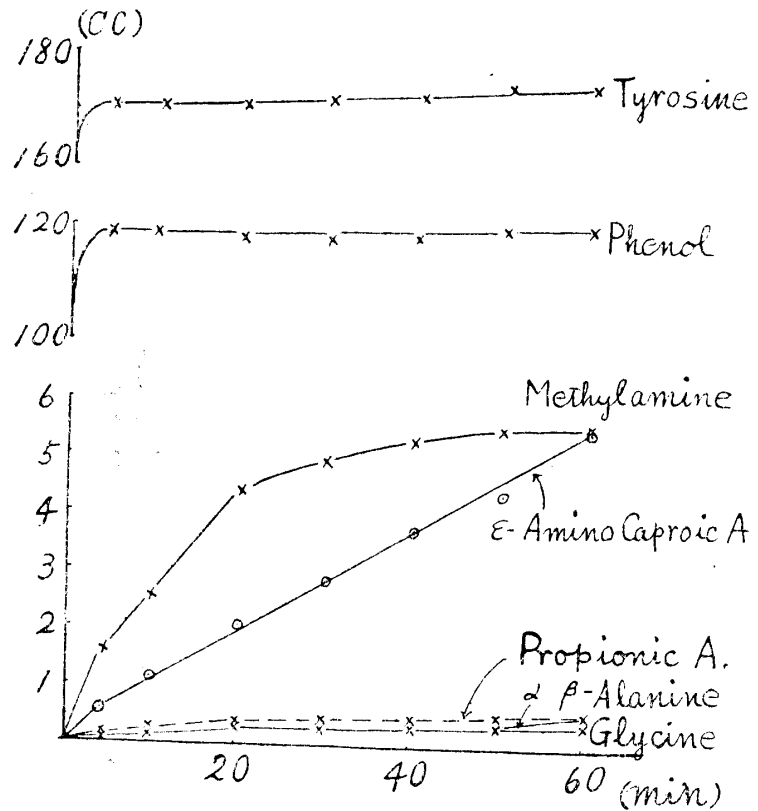
\* Oxidation in alkali solution.

Fig. 1. The curve of consumption of KMnO<sub>4</sub>

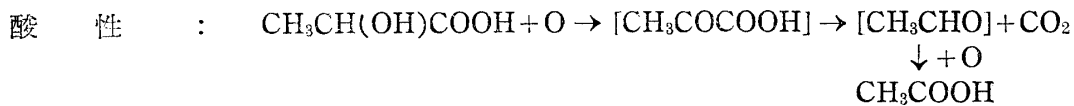
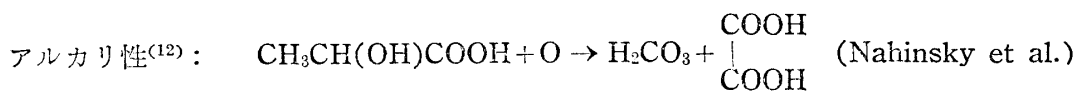
の如く両性電解質の場合はその趣きを異にするものと思われる。Lieben & Jesserer<sup>(11)</sup>は arginine はアルカリ性における方が中性及び酸性におけるよりも分解して発生する NH<sub>3</sub> が多いことを述べている。筆者等も glycine のアルカリ性酸化では発生してくるガスを Nessler 試薬に採取して相当多量の NH<sub>3</sub> を確認した。glycine 及び arginine の等電点は夫々 pH, 6.1 及び 10.8 であり酸性よりもアルカリ性でアミノ酸が酸化され易いことはかかる物理化学的原因にもよるとされるがこれらの特異性については検討中である。methyl amine は比較的簡単な構造をなし初期の反応は極めて速く 20 分位迄は略々直線状に進行する。50 乃至 60 分頃になると反応は終了したように思われる。同じ簡単な構造の alanine, glycine に比し遙かに酸化され易い。

の如く両性電解質の場合はその趣きを異にするものと思われる。Lieben & Jesserer<sup>(11)</sup>は arginine はアルカリ性における方が中性及び酸性におけるよりも分解して発生する NH<sub>3</sub> が多いことを述べている。筆者等も glycine のアルカリ性酸化では発生してくるガスを Nessler 試薬に採取して相当多量の NH<sub>3</sub> を確認した。glycine 及び arginine の等電点は夫々 pH, 6.1 及び

かつアミンはアルカリ性を呈する点、前述のアミノ酸の等電点と対照して考えると興味深い。tyrosine 及び phenol では僅か M/50 液 1cc で相当多量の  $\text{KMnO}_4$  を消費し極く短時間で消費量は一定となる。lactic acid も略々同一の傾向を示す。これは還元性—OH 基の存在によるものだろうが serine ではかかる傾向は見られず時間と共に増加している。これは—OH 基の結合様式の差異に基づくものと考え。tyrosine が phenol に比し消費量が多いのは phenol 基が先ず冒され更に分解物の従属的酸化反応も迅速に起るためと思われる。

Fig. 2. The curve of consumption of  $\text{KMnO}_4$ 

Nahinsky, Rice & Ruben<sup>(12)</sup> は lactic acid はアルカリ性酸化で修酸と炭酸とを生ずることを述べているが筆者等は lactic acid の酸性酸化では反応の初期に Schiff の試薬でアルデヒドを確認した。その後反応が進行するとアルデヒド臭は消失し醋酸臭を生ずる故にこの場合もアルカリ性と酸性では反応は異なりそれは次の如く相異なるものと考えられる。



ε—amino caproic acid 及び caproic acid は双方とも消費量は時間と共に直線状に増加する。前者は後者に比し消費量は遙かに少く構造上からは炭素数同一で末端の  $\text{CH}_3$  の H 1 原子が  $\text{NH}_2$  基と置換されているだけの相異であり興味深い。

arginine 及び lysine は共に 30 分間迄は消費量曲線の勾配は tyrosine, phenol 以外のものに比し大であるがその後は漸次小さくなっている。両者ともジアミノ酸であり等電点は夫々 pH, 10.8 及び 9.7 であるが曲線の状態からみると 50 分乃至 60 分頃では arginine は lysine に比し傾斜度合が緩やかになっているのは前者においては末端の  $\text{NH}_2$  基の他に double bond を

なしている NH 基存在のため分子全体としての酸化分解が速い故だろう。

(iii) 絹 Fibroin・家蚕テグス, Amilan の  $\text{KMnO}_4$  消費量

絹 Fibroin としては 21 denier の生糸を検尺器で 300 回宛巻取り常法によりマルセル石鹼及び炭酸ソーダ混液で精練したものを用いた。テグスとしては春蚕 5 令期熟蚕の絹糸腺を 1% 醋酸中 10 分間浸漬後牽引したものを同じく精練し一定糸長 (70 cm) 宛截り可及的同一繊度のもを撰び 8 本づつを各実験区の試料とし且亦その各束を 2.5 cm 位の長さに等分細截したものについても行つた。Amilan は平均 30 denier の長繊維を 150 回宛巻取つた。各繊維束の  $\text{KMnO}_4$  消費量の測定は別報<sup>(13)</sup>に準じた。各繊維を浸漬する N/10  $\text{KMnO}_4$  液量は 30cc とし 10 分乃至 90 分間中性及び酸性酸化を行ない速やかに濾過後洗滌・濾液洗液合して硫酸を加え 70°C 5 分間保ち  $\text{KMnO}_4$  の消費量を求めた。

Table III. Consumption of N/10 $\text{KMnO}_4$  (cc/fiber 1 g) of silk fibroin and Amilan at room temperature.

a) Oxidation in neutral.

time (min) fibers	10	20	30	40	50	60	90
silk-fibroin	32.90	39.90	45.00	48.35	51.00	53.45	/
silk-Tegus (long)	4.85	6.80	8.60	8.90	10.45	11.80	15.00
silk-Tegus (short-cut)	5.40	7.85	9.40	11.20	14.10	19.00	/
Amilan	2.15	2.40	2.60	2.80	3.20	3.85	5.90

b) Oxidation in acidic.

time (min) fibers	10	20	30	40	50	60	90
silk-fibroin	67.50	>100	>100	>100	>100	≥100	≥100
Amilan	24.05	26.80	34.10	36.30	41.60	42.30	49.90

Table IV. Strength and elongation of the fiber treated with potassium permanganate.

a) Oxidation in neutral.

treated time (min) fiber	0 (standard)	10	20	30	40	50	60	90
silk-fibroin { strength (g/d)	3.75	1.60	1.40	1.00	0.95	0.80	0.70	0.60
R·H=90% { elongation (%)	19.5	5.1	4.0	2.3	2.0	1.5	0	0
silk-Tegus { strength (g/d)	1.8	1.5	1.5	1.5	1.4	1.3	1.5	1.5
R·H=94% { elongation (%)	5.6	5.0	4.0	3.3	3.0	3.0	4.0	4.0
Amilan { strength (g/d)	4.76	4.70	4.70	4.71	4.65	4.64	4.57	4.46
R·H=90% { elongation (%)	15.0	14.0	14.0	14.0	12.0	15.0	13.0	13.0

## b) Oxidation in acidic.

fiber	treated time (min)	0	10	20	30	40	50	60	90
		(standard)							
silk-fibroin R·H=90%	strength (g/d)	3.75	0.20	* unable	unable	//	//	//	//
	elongation (%)	19.5	0	0	0	0	0	0	0
Amilan R·H=73%	strength (g/d)	4.30	2.86	2.35	2.10	1.94	1.86	1.87	1.38
	elongation (%)	14.0	5.8	4.3	4.2	3.2	3.0	2.9	1.1

\* unable to measure the strength.

酸性酸化の硫酸濃度は 1 N とした。強伸度測定は Suter type SERI-GRAPH (計量 25 kg) により上記試料の調整はこの範囲内で測定可能ならしむるようにしたものである。絹 Fibroin 及び精練テグスの tyrosine 量は Folin-Malenz 法<sup>(14)</sup>によりアミノ態窒素は van Slyke 法により定量した。各繊維の  $\text{KMnO}_4$  消費量 (c·c 数) 及び強伸度は第 3 表・第 4 表に示す。

Table V. Tyrosine and amino-N content.

	tyrosine (%)	amino-N (mg/g)
silk-fibroin	10.98	176.13
silk-Tegus	10.63	171.42

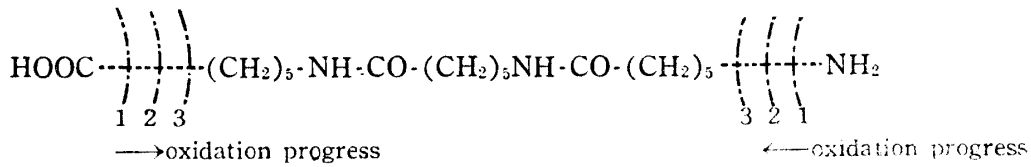
絹 Fibroin の中性酸化の  $\text{KMnO}_4$  消費量は比較的短時間でも相当多く、消費量曲線は時間と共に勾配が緩やかになるがこの場合は浸漬容積が一定しているためであり

$\text{KMnO}_4$  液量を多く用うれば更に増大する。強伸度の低下は極めて著しく非処理糸では強力は 3.75 g/denier が僅か 10 分処理で 1.6 g/denier と 1/2 以下に落ち伸度も 20% から 5% と 1/4 に低下している。その後の低下度合はそれ迄に比すれば極めて緩慢でありこれは tyrosine 部の迅速なる酸化と特に関聯あるものと考えられる。酸性酸化の場合は遙かに消費量も多く 10 分間処理糸ですでに強伸度測定は殆んど不可能な程度に脆化される。

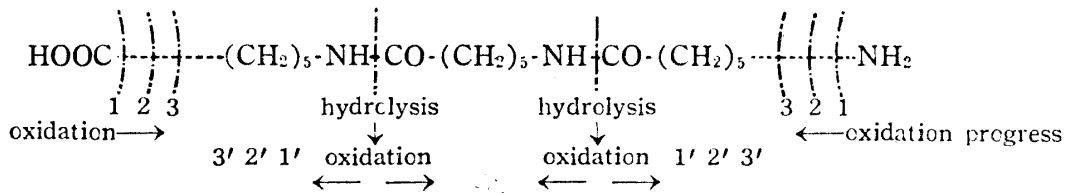
テグスは絹 Fibroin に比し遙かに消費量は少ない。両者の tyrosine 量及びアミノ態窒素量は第 5 表の通りであり化学的組成は殆んど同一と思われるが消費量が少ないのは主として物理的条件 (surface area/g) の差異に基因するものであろう。これは同一テグスの場合細截したものの消費量が然らざるものに比し大でありかつ亦その増加度合が大なることから肯定出来る。絹 Fibroin に比し tyrosine 及び他のアミノ酸残基部に衝突する酸素原子の運動が物理的条件の相異により制限されるためと思われる。Amilan では中性酸化の消費量は時間経過と共に僅小増加はしているが極めて少ない。強伸度変化も殆んど差がない。これに反し酸性では消費量は遙かに大であり表記の通り 10 倍以上となる。強伸度の低下も著しく非処理糸では強力は 4.30 g/denier が僅か 10 分間処理すると 2.86 g/denier に落ち伸度も 14% から 5.8% に低下している。この結果より Amilan の中性酸化分解は縮合鎖状分子の末端基部から起り徐々に分子の中央部に及ぶものと推測される。酸性では (条件的にも酸化力は当然大であるが) 加水分解作用が同時に起り peptide 結合の開裂を来し比較的活性基の増加した状態における酸化分解となるから酸化され易く従つて短時間の  $\text{KMnO}_4$  消費量も大となるのであろう。このことは強伸度の急激なる低

下と良く一致するものである。簡単に図示すれば次の如くである。

中性酸化；

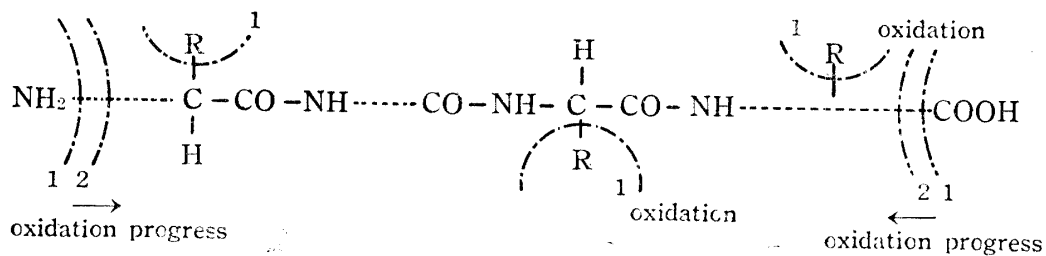


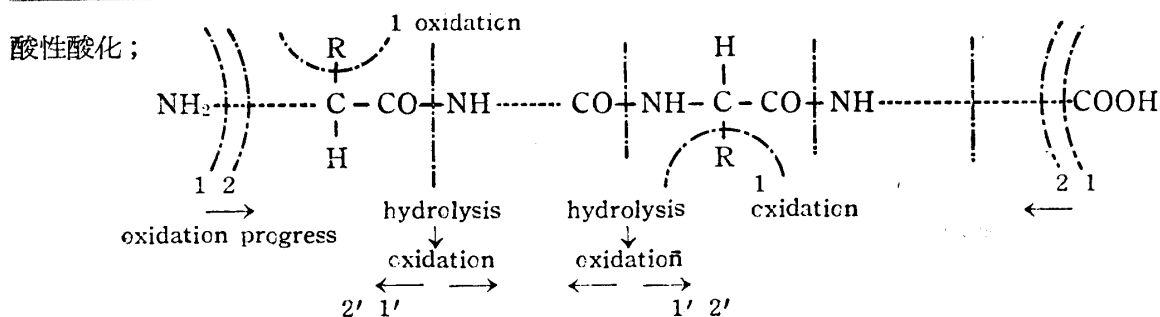
酸性酸化；



前述アミノ酸及び類似構造物質の酸化状態と絹 Fibroin のそれとを対照して考えると絹 Fibroin の酸化は非晶質部の tyrosine 部及び側鎖の長いアミノ酸残基部に殆んど同時に起る。ただし tyrosine 部の反応速度は極めて大で他の部のそれは小さい。かつアミノ酸残基の種類により反応の遅速があるので酸化の初期の階程では種々の peptide が生成されることが当然考えられる。Amilan の中性酸化において判る如く peptide 結合そのものは初めから酸化には与からない。筆者の 1 人阿久根<sup>(15)</sup>は中性 KMnO<sub>4</sub> 溶液により酸化された絹 Fibroin の濾液中にアミノ酸は検出されず分解中間産物として peptide を定性確認し polypeptide dicarboxylic acid と称すべきものと推測しているが、かかる peptide 結合を有する有機酸が分解中間産物として得られることも側鎖部の種類の相異による酸化反応の遅速によるものである。glycine 及び alanine の酸化抵抗性大なることから polypeptide dicarboxylic acid のビュレット反応も主として glycine, alanine の結合部の peptide に基因するものと推定できる。即ち絹 Fibroin の中性酸化は側鎖部及び末端基部に先ず起り二次的に peptide の開裂が行われミセルの配列の急激なる変化を来たし巨大糸状分子は小糸状分子へ崩壊し更に小さな polypeptide へと酸化分解してゆく。酸化様式の相異により種々の中間産物が生成され完全に分解が進めば NH<sub>3</sub>・NO<sub>2</sub>・CO<sub>2</sub> 等の如きものとなると考えられる。酸性酸化の場合は Amilan の場合と同理で活性基の増加と相俟つて酸化分解が迅速に進行するものと推察される。簡単に図示すれば次の如くである。

中性酸化；





### III. 要 約

絹 Fibroin 中のアミノ酸 glycine, alanine, serine, tyrosine, arginine, lysine 及び若干の類似構造物質として methylamine, propionic acid,  $\epsilon$ -amino caproic acid, caproic acid, lactic acid, phenol 等につき  $\text{KMnO}_4$  を用いて酸性で  $70^\circ\text{C}$  10 分乃至 60 分酸化を行い  $\text{KMnO}_4$  の消費量を測定した。絹 Fibroin, 家蚕テグス, Amilan については中性及び酸性にて常温酸化を行い消費量を測定した。

(1) 5 分乃至 10 分間の  $\text{KMnO}_4$  の消費量を序列すれば次の如し。

tyrosine > phenol  $\gg$  lactic acid > arginine > lysine > serine > caproic acid > methylamine >  $\epsilon$ -amino caproic acid > propionic acid,  $\alpha$ -,  $\beta$ -alanine, glycine.

(2)  $\epsilon$ -amino caproic acid 及び caproic acid の消費量は時間に比例して増加し tyrosine, phenol, lactic acid は 5 分乃至 10 分の如き短時間で反応は完了しその他のものは増加するが反応速度は低下する。

(3) 家蚕テグスは絹 Fibroin に比し酸化抵抗性が大であるがこれは物理的条件 (surface area/g) の相異に基因する。

(4) 絹 Fibroin は中性酸化の場合は作用時間と共に  $\text{KMnO}_4$  消費量は増大し強伸度は短時間で急激に変化するが Amilan は消費量は極めて少なく強伸度変化も殆んどない。両者共に酸性酸化の際は中性におけるよりも酸化は容易に進行し強伸度低下も著しい。

(5) 上述の結果から次のことが考えられる。

Amilan の酸化分解は縮合鎖状分子の末端基部から起り徐々に分子の中央部に及ぶ。絹 Fibroin の酸化分解は tyrosine 部のフェノール核, 他のアミノ酸残基及び末端基部から起り tyrosine 部の反応は極めて迅速で他の部分のそれは緩慢である。かつ側鎖の種類により反応速度には遅速がある。側鎖の酸化分解の結果二次的に peptide 連鎖の開裂崩壊が行われるために強伸度の急激なる変化も起るのである。

附記, 本報告の大要は昭和 28 年 8 月 9 日日本農芸化学会臨時大会において講演した。



## 文 献

- 1) Dakin; J. Biol. Chem., **1** 171 (1905); **4** 63 (1908); **5** 409 (1909)
- 2) Handovsky; Z. Physiol. Chem., **176** 29 (1928)
- 3) 中島 茂; 蚕糸科学研究所彙報; **2** (1) (1948)
- 4) 村瀬良一・坂口子平; 纖維学会誌, **7** 499 (1951)
- 5) Alexander & Gough; Biochem. J., **48** 504 (1950)
- 6) K.H. Meyer; Natural and Synthetic High Polymers., (1950) p. 522
- 7) Abderhalden; Z. Physiol. Chem., **120** 210 (1922)
- 8) 金子英雄; 絹糸化学 (1935) p. 68
- 9) Dunn & Shankmann; J. Biol. Chem., **156** 703 (1944)
- 10) 岡本 奨; 纖維学会誌 **8** 448 (1952)
- 11) Lieben & Jesserer; Biochem. Z., **275** 371 (1935)
- 12) Nahinsky, Rice, Ruben; J. Am. Chem. Soc., **64** 2299 (1942)
- 13) 阿久根 了; 鹿児島大学農学部学術報告 **2** 91 (1953)
- 14) Folin & Malenz; J. Biol. Chem., **83** 89 (1929)
- 15) 阿久根 了; 鹿児島大学農学部学術報告 **2** 97 (1953)

## RÉSUMÉ

**Studies on the Oxidation of Silk Fibroin on the Basis of the Oxidation  
of Amino Acids and Analogous Structural Substances.**

Satoru AKUNE & Katsuya KOGA

The amino acids in silk fibroin (glycine, alanine, serine, tyrosine, arginine, and lysine) and the other analogous structural substances (methylamine, propionic acid,  $\epsilon$ -amino caproic acid, caproic acid, lactic acid and phenol) were respectively treated with potassium permanganate in acidic condition for 10~60 minutes at 70°C and silk fibroin, silk-Tegus (using as fishing yarn), Amilan were respectively treated in neutral and acidic condition at room temperature and each consumption of  $\text{KMnO}_4$  was measured. The results were obtained as follows;

1) The consumption of  $\frac{N}{10}$   $\text{KMnO}_4$  for 5~10 minutes is placed in following arrangement;

tyrosine > phenol  $\gg$  lactic A > arginine > lysine > serine > caproic A > methylamine  
>  $\epsilon$ -amino caproic A. > propionic A,  $\alpha$ -,  $\beta$ -alanine, glycine.

2) The consumptions of  $\frac{N}{10}$ - $\text{KMnO}_4$  of both  $\epsilon$ -amino caproic acid and caproic acid increase in proportion to the progress of time, those of tyrosine, phenol, lactic acid show the constant value in even such short time as 5~10 minutes and those of the other substances increase but the velocity of oxidation decrease. Propionic acid, alanine and glycine have especially the large resisting power for oxidation.

3) Silk-Tegus shows the larger resisting power than the silk fibroin, this is due to the difference of physical condition (surface area/g).

4) Amilan is oxidized very slowly in neutral condition and its strength and elongation are scarcely variable, however, silk fibroin is just opposite. Silk fibroin and Amilan are oxidized more easily in acidic condition than neutral and the degradation of strength and elongation of both fibers is remarkable.

5) On the basis of the results above mentioned, the following inference may be drawn; the ordinary oxidative decomposition of Amilan begins with the terminal groups of the high polymer compound and then progresses slowly to the center part of the molecule. That of silk fibroin begins with the phenol radical of tyrosine, the other amino acid residues of side chains (except for alanine and glycine) and the terminal groups, tyrosine is oxidized very rapidly, but the other amino acids are oxidized slowly and the velocity of oxidation is different according to the kinds of side chains. The peptide bonds are decomposed secondary on the basis of the oxidation of the side chains, so that the rapid degradation of the strength and elongation occurs.