

蚕丝素中色氨酸含量及其在丝素纤维中的径向分布研究*

郑今欢 周 岚 邵建中**

(先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 浙江理工大学 杭州 310033)

摘 要 通过双波长分光光度法和对二甲氨基苯甲醛显色法研究桑蚕春茧内、中、外各茧层丝素中的色氨酸含量和色氨酸在丝素纤维中的径向分布状况,并探讨了光、热处理后蚕丝素中色氨酸含量的变化.结果表明,外、中、内各茧层丝素的色氨酸含量不一致,由外至内各茧层丝素中色氨酸含量依次降低;色氨酸在丝素纤维的径向分布不均一,呈现色氨酸在易溶落的最外表面层含量最多,次表层相对较少,中间层较多,而内层最少的分布状态;光或热处理均会破坏丝素中色氨酸,使色氨酸含量明显下降.

关键词 蚕丝素, 色氨酸, 分布

丝素蛋白大分子是由多种 α -氨基酸剩基以酰胺键链接构成的长链大分子,构成丝素蛋白大分子的主要有 19 种氨基酸^[1].其中,酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸是带有芳香族侧基的氨基酸.由于芳香环侧基易受外界因素影响,因而这些氨基酸的存在对蚕丝素的性质变化具有重要意义.苯丙氨酸的含量很低且性质较稳定,不是研究的重点;对酪氨酸,已有较多的研究见诸报道^[2-5].而色氨酸因其在酸性和高温条件下易分解,在一些蛋白质(包括蚕丝素)的氨基酸分析中经常缺少其数据,因而对色氨酸的研究较为薄弱.蚕丝素中色氨酸的含量虽然不高,但其对丝素纤维的染色性、泛黄、光照或受热后强度下降等性质变化有重要影响,因此研究色氨酸在丝素纤维中的含量及其分布状态,可进一步完善蚕丝纤维结构理论,并可进一步探明其影响蚕丝性能的机理,为改善和克服蚕丝纤维的固有缺陷、对蚕丝纤维进行更深层次的改性及开发全新的丝纤维材料提供理论依据.

本文在比较各种色氨酸含量测试方法准确性的基础上,确定了两种适合于研究蚕丝素中色氨酸的方法,双波长分光光度法和对二甲氨基苯甲醛显色法.研究了蚕丝素中各茧层色氨酸含量和色氨酸在丝素纤维的径向分布状况,并探讨了光、热处理后蚕丝素中色氨酸的变化状况.

1 实验部分

1.1 主要实验材料

2002 年浙江德清产桑蚕春茧(以下简称为蚕

丝,脱胶干净后称为丝素).把桑蚕春茧除去蛹衬和茧衣后由内至外分为 3 层,内茧层、中茧层、外茧层,分别用皂碱法精练脱胶,用苦味酸胭脂红溶液检验脱胶率(染色冲洗后,生丝表面呈黄色说明丝胶已全部脱去),然后用蒸馏水洗净,晾干,得到内、中、外各茧层丝素.

1.2 实验方法

1.2.1 双波长分光光度法 双波长分光光度法的基础是物质对光的选择性吸收.在选定的波长下,被测溶液对光的吸收程度与其浓度在一定范围内遵守朗伯-比尔定律^[6]:

$$A = abc$$

a 为消光系数; b 为被测溶液的液层厚度; c 为溶液吸光组分的浓度.在含有 x 、 y 两组分的试样溶液中,波长 λ_1 、 λ_2 处的吸光度为:

$$A_{\lambda_1} = a_x bc_x + a_y bc_y \quad (1)$$

a_x 、 a_y 为 x 、 y 两组分在波长 λ_1 处的消光系数; c_x 、 c_y 为 x 、 y 两组分的浓度.

$$A_{\lambda_2} = a'_x bc_x + a'_y bc_y \quad (2)$$

a'_x 、 a'_y 为 x 、 y 两组分在波长 λ_2 处的消光系数

(1) - (2) 得:

$$\begin{aligned} \Delta A &= A_{\lambda_2} - A_{\lambda_1} \\ &= (a'_x - a_x) bc_x + (a'_y - a_y) bc_y \quad (3) \end{aligned}$$

显然,如果 y 组分在选择的两波长 λ_1 、 λ_2 处的消光系数相等,那么(3)式中的第二项为零,即 $\Delta A = (a'_x - a_x) bc_x$,吸光度差 ΔA 只与待测组分 x

* 2003-11-17 收稿,2003-12-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 20075023)和浙江省自然科学基金(基金号 ZC0207)资助项目; ** 通讯联系人

的浓度成线性关系,而与干扰组分 y 无关,这就是双波长分光光度法定量分析的依据。

由于色氨酸和酪氨酸的紫外吸收峰均在 280 nm 附近,用单波长分光光度法难以准确测定,为了排除酪氨酸的干扰,本实验利用双波长分光光度法测定丝素水解液中色氨酸的含量。选择色氨酸吸收光谱曲线上 280 nm 为测定波长,并以此点作为波长轴的垂线,与酪氨酸的吸收光谱曲线相交于一点,过此点作波长轴的平行线,与酪氨酸的吸收光谱曲线相交于另一点,即为等吸光度值点,该点对应的波长作为参比波长。用此波长组合测定色氨酸、酪氨酸混合体系中色氨酸含量时,测得的 ΔA 值与酪氨酸的浓度无关。中国药典 1995 年版二部附录 IV A 中也介绍了用该法测定色氨酸含量。

对双组分体系选择的波长组合必须符合两个必要条件,一是在这两个波长处,干扰组分应具有相同的吸光度,即 $\Delta A = 0$;二是在这两个波长处,待测组分的吸光度差值 ΔA 应足够大。

本实验所用试剂包括标准酪氨酸(生化试剂)、标准色氨酸(生化试剂)、标准苯丙氨酸(生化试剂)、氢氧化钠(分析纯)、水(去离子水)等。

为了应用双波长分光光度法测定色氨酸含量,首先需要获得标准色氨酸的测试参数。配制 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准色氨酸溶液和 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准酪氨酸溶液,以 0.1 mol/L NaOH 溶液为空白参比,用紫外分光光度计扫描得到标准色氨酸和酪氨酸溶液在紫外区的光谱图(见图 1)。

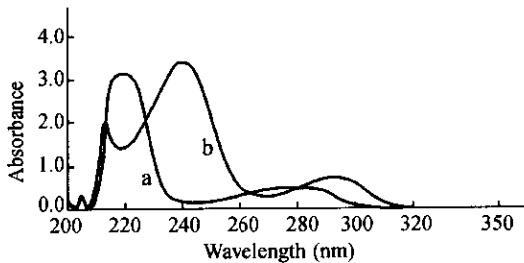


Fig. 1 UV spectra of standard solutions of tryptophan and tyrosine

a) Tryptophan; b) Tyrosine

根据图 1 可以得到双波长分光光度法测定色氨酸含量的测试参数,列于表 1。

实验试样的制备及测定方法如下。称取 0.2 g 丝素数份(通过测试同批试样当日回潮率可换算为该试样绝对干重, $g_{\text{干}}$)各置于小烧杯内,加入

Table 1 The test parameters for tryptophan content measurement with dual-wavelength spectrophotometry

	Tryptophan
Measurement wavelength (nm)	280.10
Reference wavelength (nm)	302.70
Absorbance at measurement wavelength (A_1)	504.93×10^{-3}
Absorbance at reference wavelength (A_2)	53.58×10^{-3}
Absorption coefficient at Measurement wavelength (a_1) ($L/\mu\text{g}\cdot\text{cm}$)	25.25×10^{-3}
Absorption coefficient at reference wavelength (a_2) ($L/\mu\text{g}\cdot\text{cm}$)	2.68×10^{-3}
Absorption coefficient difference (Δa) ($L/\mu\text{g}\cdot\text{cm}$)	22.57×10^{-3}

5% NaOH 20 mL,分别在室温(15 $^{\circ}\text{C}$)下溶解 1, 2, 4, 6, 8, 24 h, 碱溶解处理后的丝素溶溶液,经抽滤后调节 pH 到 13 左右,定容于 100 mL 容量瓶中,用 0.1 mol/L NaOH 作为空白参比,在紫外区按照双波长分光光度法测出 ΔA (ΔA 指丝素经不同程度碱处理后溶溶液中色氨酸在测定波长和参比波长处的吸光度差值)。另称取 0.2 g 丝素用 10% NaOH 45 mL,于 110 $^{\circ}\text{C}$ 中回流 13 h,使丝素中蛋白质全部溶解,溶解液经过滤以除去不溶物,水洗沉淀物,滤液收入 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容待测,用 0.1 mol/L NaOH 作为空白参比,在紫外区按照双波长分光光度法测出 $\Delta A_{\text{全}}$ ($\Delta A_{\text{全}}$ 指全溶丝素中色氨酸在测定波长和参比波长处的吸光度差值)。残余丝素水洗至中性,自然晾干,测定处理后丝素失重率。色氨酸含量按(4)式计算:

$$\text{色氨酸}(\%) = (\Delta A / \Delta a) / g_{\text{干}} \times 10^{-4} \times 100$$

鉴于蚕丝丝素中苯丙氨酸在紫外区 257 nm 附近有一个吸收峰^[7],可能对色氨酸的分析有一定影响,故配制 59 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准苯丙氨酸溶液,扫描得其紫外光谱图(见图 2),分析其在色氨酸测试波长和参比波长处的吸光系数(见表 2)。

Table 2 The test parameters for phenylalanine at measurement wavelength and reference wavelength

	280.10(nm)	302.70(nm)
Absorbance(A)	74.76×10^{-3}	65.36×10^{-3}
Absorption coefficient(a) ($L/\mu\text{g}\cdot\text{cm}$)	1.27×10^{-3}	1.11×10^{-3}
Absorption coefficient difference (Δa) ($L/\mu\text{g}\cdot\text{cm}$)	0.16×10^{-3}	

从表 2 数据可见,苯丙氨酸在测试波长和参比波长处的消光系数之差小于色氨酸消光系数之差的 1%,因此苯丙氨酸的存在对色氨酸的测定影响不大。

又考虑到溶溶液 pH 值的变化可能会影响吸收光谱的谱形,因此调节不同的 pH 值,配置标准

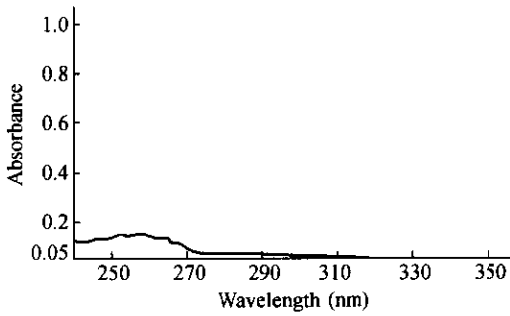


Fig. 2 UV spectrum of standard solution of phenylalanine

色氨酸和酪氨酸的混合液模拟丝素溶落液中的色氨酸和酪氨酸,以测试它们在本实验 pH 范围内的紫外吸收光谱(见图 3)。

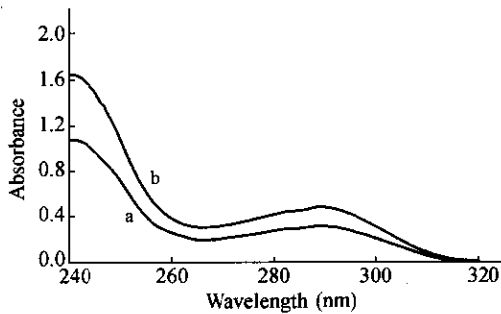


Fig. 3 UV absorption spectrum of solution mixture of tryptophan and tyrosine

a) pH = 12.5; b) pH = 13.5

由图 3 可见,在 pH = 12.5、13.5 条件下,色氨酸和酪氨酸混合液的紫外吸收光谱曲线在 260 ~ 310 nm 范围内无位移。本实验 pH 值始终控制在 12.5 ~ 13.5 范围内,因此本实验条件下 pH 值的微小变化不会影响双波长分光光度法的准确性。

1.2.2 对二甲氨基苯甲醛显色法^[7] 将含有色氨酸的蛋白质碱水解液加入到对二甲氨基苯甲醛(PDAB)的浓硫酸溶液中,色氨酸的吲哚环与对二甲氨基苯甲醛反应,生成蓝色化合物,加入亚硝

酸钠进行重氮化反应,使蓝色进一步加深,在一定范围内,颜色深浅与色氨酸含量成直线关系,故此法可以用于色氨酸的定量测定。

首先需要绘制标准工作曲线,分别吸取 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 色氨酸标准溶液 0.05、0.1、0.2、0.3 mL 于 25 mL 容量瓶中,加入 5% PDAB 溶液 0.5 mL,摇匀,加入 9.5 mol/L 硫酸溶液 3 mL 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min,加 0.045% 亚硝酸钠溶液 0.1 mL,摇匀,置于室温 20 min,然后加去离子水定容至刻度。在 592 nm 波长处比色读取吸光度,以色氨酸浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准工作曲线(图 4)。

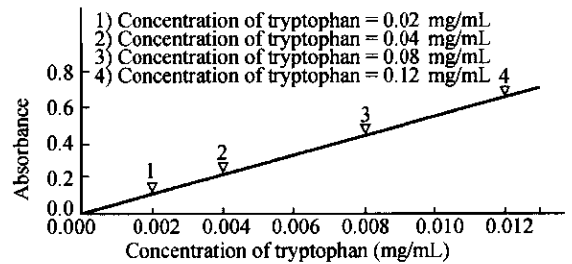


Fig. 4 The standard working curve of para-dimethylaminobenzaldehyde chromogenic reaction

精确称取待测丝素约 0.04 g,按上述绘制标准工作曲线所示方法进行试验,根据工作曲线读取色氨酸的浓度值,然后计算其在丝素中的含量。

鉴于蚕丝中的酪氨酸、苯丙氨酸可能会对色氨酸的测定有干扰,故配置了标准的酪氨酸和苯丙氨酸溶液进行如上所示反应,发现并无蓝色产生,因而可排除其对色氨酸含量测定的干扰。

2 结果与讨论

2.1 双波长分光光度法分析各茧层丝素中色氨酸含量及分布

表 3 列出了各茧层蚕丝素在 5% 氢氧化钠溶液中经室温下不同时间的溶蚀及加热至全溶的

Table 3 Fibroin weight loss percentage and tryptophan content in dissolved fibroin during NaOH-treatment*

Time (h)	Inner cocoon fibroin			Middle cocoon fibroin			Outer cocoon fibroin		
	W_1 (%)	P_2 (%)	P_3 (%)	W_1 (%)	P_2 (%)	P_3 (%)	W_1 (%)	P_2 (%)	P_3 (%)
1	4.840	0.055	1.138	3.030	0.045	1.488	1.214	0.056	2.092
2	8.050	0.087	1.087	6.270	0.075	1.203	5.200	0.099	1.900
4	13.720	0.141	1.029	10.630	0.135	1.271	10.740	0.148	1.375
6	17.690	0.193	1.093	14.670	0.183	1.250	14.930	0.212	1.421
8	23.510	0.230	0.978	18.130	0.217	1.198	21.270	0.250	1.179
24	45.460	0.405	0.891	45.540	0.438	0.692	50.720	0.407	0.803
Fully dissolved	100	0.511	0.511	100	0.663	0.663	100	0.833	0.833

* W_1 , weight loss percentage of fibroin; P_2 , tryptophan weight percentage in untreated dry fibroin; P_3 , tryptophan weight percentage in dissolved fibroin

处理过程中,溶落层中色氨酸占未处理丝素的重量百分比(P_2)和溶落层中色氨酸占溶落丝素的重量百分比(P_3)随丝素失重率(W_1)变化的数据.

为更直观地探讨色氨酸在丝素中的径向分布,把表 3 的 W_1 、 P_3 数据转化为图 5.

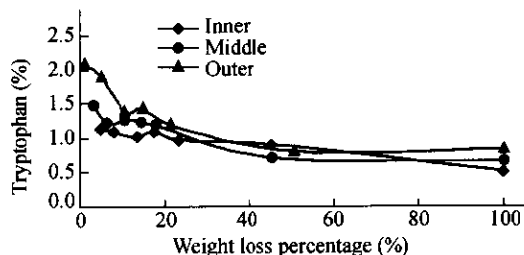


Fig. 5 The dissolved tryptophan percentage in dissolved fibroin versus the weight loss percentage during NaOH-treatment

利用显微镜观察了经 5% NaOH 溶蚀处理不同时间后的丝素的横截面和纵向形态的变化,发现在本实验条件下,丝素的溶落基本上是由表层向内层逐层进行的.失重为 10% 左右时,丝素截面光滑完整;当失重为 20% 左右时,截面仍然完整,但面积缩小,溶落液中有少量絮状纤维;在失重达 45% 左右时,截面出现较明显裂缝,而溶落液中有较多絮状纤维.在显微镜下观察纵向发现蚕丝纤维逐渐变细,这意味着 NaOH 的催化水解作用是由表及里逐步深入的,由最外层的无定形区,逐步深入到丝纤维较内层的无定形区,使较内层的无定形区受到严重破坏,蚕丝纤维分裂成许多毛细纤维,再继续处理,NaOH 会进一步催化水解毛细纤维,使结晶区发生由表及里的溶解,直至完全溶解.

由表 3 中溶落层色氨酸占原绝干丝素的重量百分比(P_2)数据可见,随处理时间的延长,丝素由表及里地被逐层溶蚀,色氨酸占原绝干丝素的重量百分比随丝素失重率的增加而增加,直至丝素全部溶解.内、中、外各茧层丝素的色氨酸总含量并不一致,外茧层丝素色氨酸含量最高为 0.833%,内茧层丝素最低为 0.511%,中茧层丝素为 0.663%.丝素中色氨酸的总含量与文献[8]结果十分吻合.经多次试验结果表明,双波长分光光度法测定丝素中色氨酸含量的重演性很好.

由表 3 中溶落层色氨酸占溶落丝素的重量百分比数据可见,在初始 1~2 h 溶落的各茧层的丝素成分中(丝素失重率 5% 左右时),色氨酸含量均超过其全溶丝素中色氨酸含量 2 倍以上,说明

丝素蛋白最外表层的易溶成分中的色氨酸含量大大高于本体中的色氨酸含量;在各茧层丝素失重率低于 20% 左右的溶落液中(经 8 h 处理后的溶落液),色氨酸含量均明显高于全溶丝素中色氨酸含量,表明丝素蛋白外层的易溶成分中,色氨酸含量仍高于本体中的含量.这可能是因为色氨酸具有较大的侧基,在蚕吐丝成形过程中(即丝素蛋白纤维化的过程),含有色氨酸残基的多肽链段难以形成 β -折叠链组成晶区,使其主要分布在丝素的无定形区及晶区表面.蚕丝丝素的表层以无定形区为主^[3],因而色氨酸在丝素的表层比本体中含量高.

由图 5 可见,尽管内、中、外各茧层丝素的色氨酸总含量不一致,但色氨酸在各茧层丝素中的径向分布都具有一定的规律性,大致呈“U”型分布.表明色氨酸在内、中、外各茧层丝素中的径向分布都是不均一的,即呈现色氨酸在易溶落的最外表面层最多,次表层相对较少,中间层较多,而里层最少的分布状态.色氨酸的这种分布状态可以由蚕丝丝素的微结构特征得以解释.

文献[3]的研究结果认为,蚕丝丝素纤维内部呈层状结构,最外表面层以无定形区为主,而次表层至里层含许多结晶程度较高的巨原纤、原纤、微原纤,越靠里层结晶的程度越大.本实验中碱的水解溶蚀作用首先发生在最外表面层(以无定形区为主的一连续层),因而溶落层中的色氨酸含量最高;继续用碱溶蚀处理,最外表面层破坏,碱液接触到较外层的巨原纤或原纤,此时溶落层的色氨酸含量有所下降;再继续处理,由于碱液可进一步渗入及破坏原纤之间的间隙或其它非结晶领域,此时整个溶落层中色氨酸含量又将有所提高,但不可能高于最外表面层的色氨酸含量;一直处理至丝素失重率 40% 左右直至全部溶解,溶落层的色氨酸含量均明显低于表层色氨酸含量.

2.2 对二甲氨基苯甲醛显色法

2.2.1 各茧层丝素色氨酸总含量分析 表 4 列出了内、中、外各茧层丝素用对二甲氨基苯甲醛显色法测得的色氨酸含量(换算成相对于丝素绝对干燥重量的重量百分率).

Table 4 The tryptophan content of fibroin determined by para-dimethylaminobenzaldehyde chromogenic reaction

	Inner cocoon layer	Middle cocoon layer	Outer cocoon layer
Tryptophan content (%)	0.582	0.627	0.759

对比表 3、表 4 的数据可见,用对二甲氨基苯甲醛显色法和双波长分光光度法所测得的内、中、外各茧层丝素的色氨酸含量非常接近,同样呈现外茧层丝素色氨酸含量最高,内茧层丝素色氨酸含量最低的规律。

2.2.2 干热和光照处理后丝素中色氨酸含量的变化 将中茧层丝素经高温干热(180℃处理 0.5 h、1 h、2 h、4 h)或光照处理(经 Y581 型日晒气候色泽牢度仪模拟室外日光连续照射 200 h)后,其色氨酸含量(换算成相对于未处理丝素绝对干燥重量的重量百分率)结果见表 5。

Table 5 The tryptophan content after dry heating and light exposure treatments

Treatment conditions	Tryptophan content (%)
Untreated	0.627
Dry heating at 180℃ for 0.5 h	0.586
Dry heating at 180℃ for 1 h	0.510
Dry heating at 180℃ for 2 h	0.468
Dry heating at 180℃ for 4 h	0.406
Light exposure for 200 h	0.517

由表 5 可见,经过 180℃干热处理后的丝素中色氨酸含量明显下降,而且随着处理时间的增加,色氨酸含量进一步下降.经过 200 h 光照处理的丝素,其色氨酸含量也明显下降.实验中还发现干热和光照处理后的丝素纤维已明显泛黄,干热处理泛黄现象尤为严重。

在对丝素纤维进行干热和光照处理同时,也对粉状标准色氨酸和酪氨酸分别进行了同样的处理.发现纯的色氨酸和酪氨酸粉末经 180℃干热和光照处理后,均明显泛黄,而且处理时间愈长,泛黄愈严重。

一般认为蚕丝纤维的玻璃化温度在 173 ~ 185℃^[9],因而 180℃的热处理温度,丝素内多肽链链段将处于运动状态,由于链段的活动,分子间结合力大为削弱,为热化学反应提供了有利条件.因此丝素纤维经干热处理后色氨酸含量下降的原因可能主要有两个方面,一是 180℃的有氧高温处理使丝素中肽链发生热氧化裂解,引起主链断裂,最终引起各种氨基酸(包括色氨酸)含量下降,这也是引起丝素纤维受高温热处理后脆化的主要原因;二是酪氨酸、色氨酸等芳香族氨基酸在热的作用下生成了具有发色共轭双键的新物质,这也是

引起丝素和纯酪氨酸、纯色氨酸泛黄的原因。

为了了解该物质经过对二甲氨基苯甲醛显色反应后在 592 nm 处的吸收情况,将经过 180℃干热处理 2 h 后的纯色氨酸(颜色变黄,部分色氨酸已热氧化为新的物质)和未经处理的纯色氨酸分别配成 1000 μg/mL 的溶液,均用对二甲氨基苯甲醛进行显色反应,将反应后的溶液分别在 592 nm 处读取吸光度值,得表 6 数据。

Table 6 Absorbance of the substance produced by *para*-dimethylaminobenzaldehyde chromogenic reaction

	Untreated	Dry heating
Absorbance	0.7831	0.5503
Absorption coefficient	0.0653	0.0458

显然,干热处理后的色氨酸显色产物在 592 nm 处的消光系数显著下降,表明其热氧化产物显色反应后在 592 nm 处可能没有吸收,或至少其消光系数远小于未处理纯色氨酸的消光系数.如果这种热氧化产物在 592 nm 处没有吸收,那么表 6 中干热处理后色氨酸含量数据是如实地反映了热处理后丝素中的真实色氨酸含量;如果热氧化产物有吸收,则干热处理后丝素中实际仅存的色氨酸含量要小于表 6 中的数据。

丝素纤维经光照后色氨酸含量下降的原因可能也包含两个方面.一是长时间的有氧光照使丝素中肽链发生光氧化裂解,使主链断裂,引起包括色氨酸在内的各种氨基酸含量下降;另一方面可能是酪氨酸、色氨酸等芳香族氨基酸由于芳香基电子云密度大,容易受激发态氧的作用,并引起共轭效应而泛黄,这已从纯色氨酸和纯酪氨酸光照后黄变现象中得到证实。

综上所述,通过双波长分光光度法和对二甲氨基苯甲醛显色法研究桑蚕春茧内、中、外各茧层丝素中的色氨酸含量和色氨酸在丝素纤维中的径向分布状况,并探讨了光、热处理后蚕丝丝素中色氨酸含量的变化.结果表明,内、中、外各茧层丝素的色氨酸含量不一致,由外至内各茧层丝素中色氨酸含量依次降低;内、中、外各茧层丝素中色氨酸沿径向都近似于呈“U”型分布,即在易溶落的最外表面层含量最多,次表层相对较少,中间层较多,而内层最少;光或热处理均会破坏丝素中色氨酸,使色氨酸含量明显下降。

REFERENCES

1. Wang Jusheng(王菊生), Sun Kai(孙铠). Principle on Dyeing and Finishing(染整工艺原理) PART I. Beijing(北京): China Textile Publishing House(中国纺织出版社), 1997. 290 ~ 309
2. Zheng Jinhuan(郑今欢), Shao Jianzhong(邵建中), Liu Jinqiang(刘今强). Journal of Textile Research(纺织学报), 2001, 22(6): 351 ~ 353
3. Zheng Jinhuan(郑今欢), Shao Jianzhong(邵建中), Liu Jinqiang(刘今强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (6): 818 ~ 823
4. Shao Jianzhong, Liu Jinqiang, Zheng Jinhuan, Carr C M. Polymer International, 2002, 51(12): 1479 ~ 1483
5. Guo Yaocun(郭尧君). Spectrophotometric Technology and Application in Biochemistry(分光光度技术及其在生物化学中的应用). Beijing(北京): Science Publishing House(科学出版社), 1987. 191 ~ 196
6. Luo Qingyao(罗庆尧), Deng Yanzhuo(邓延焯), Cai Ruxiu(蔡汝秀). Spectrophotometric Analysis(分光光度分析). Beijing(北京): Science Publishing House(科学出版社), 1992. 211 ~ 212
7. Tao Weisun(陶慰孙), Li wei(李惟), Jiang Yongming(姜涌明), Luo Guiming(罗贵民), Lin Yongqi(林永齐). Protein Chemistry Basis(蛋白质化学基础). Beijing(北京): Higher Education Publishing House(高等教育出版社), 1981. 225 ~ 227
8. Tao Weisun(陶慰孙), Li wei(李惟), Jiang Yongming(姜涌明), Luo Guiming(罗贵民), Lin Yongqi(林永齐). Protein Chemistry Basis(蛋白质化学基础). Beijing(北京): Higher Education Publishing House(高等教育出版社), 1981. 113 ~ 114
9. Li Maosong(李茂松). Journal of Textile Research(纺织学报), 1990, 11(4): 148 ~ 152

STUDIES ON CONTENT AND DISTRIBUTION OF TRYPTOPHAN IN SILK FIBER

ZHENG Jinhuan, ZHOU Lan, SHAO Jianzhong

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310033)

Abstract The dual-wavelength spectrophotometry and para-dimethylaminobenzaldehyde chromogenic reaction were used to investigate the tryptophan content in silk fibroin of the inner, middle and outer cocoon layers and the distribution of tryptophan along the radial direction of silk fibers. The tryptophan content changes after light exposure and dry heating treatments were also examined. The results show that there are obvious differences in tryptophan content of fibroin in different cocoon layers. The order of tryptophan content is as follows: outer cocoon layer > middle cocoon layer > inner cocoon layer. The distribution of tryptophan in silk fiber is not even, with the highest tryptophan content in the outermost surface layer, and the lowest tryptophan content in the inner layer; the content in the middle layer is higher than that in the hypo-outer surface. Light exposure and dry heating treatment destroy tryptophan and reduce tryptophan content in fibroin.

Key words Silk fibroin, Tryptophan, Distribution