(昭和 38 年 10 月 23 日受理)

光照射によるチロシン, トリプトファン水溶液の 黄褐変について (第 2 報)

信州大学文理学部物理教室 竹 村 寿 二

長野県繊維工業試験場 中 村 勉

STUDIES ON THE YELLOWING OF TYROSINE, TRYPTPHANE AND THEIR MIXED SOLUTION BY EXPOSING TO LIGHT (PART II)

By Toshiji Takemura

(Department of Physics, Faculty of Liberal Arts and Science, Shinshu University,
Matsumoto City, Japan)

Tsutomu Nakamura

(Textile Research Institute of Nagano Prefecture, Matsumoto City, Japan)

The previous paper (Part I) was reported on the yellowing of tyrosine, tryptphane and their mixed solution exposed to light within the range of 20~80 hrs.

In the present paper, an attempt is made to study on the yellowing of each solution mentioned above, by exposing to light for various time of 0~20 hrs., and the following results are obtained.

By comparison with the spectral optical density of each solution, it is found that the coloring processes of the mixed solution by light may be classified into the following three periods ;

In the first period (0~5 hrs.), the coloring of tryptphane are scarcely recognized under the influence of tyrosine.

In the second period (5~10 hrs.), the sensitization with respect to the visible light absorption appears rapidly at the short wave side.

In the third period (10~20 hrs.), it proceeds slowly at the long wave side.

Considering the above facts from the colorimetric point of view, the dominant wavelength of the mixed solution shifts from 573.0 to 575.5 m μ .

The coloring phenomena of the silk stuffs are similar with the mixed solution : both the dominant wavelengths are between those of tyrosine and tryptphane.

In regard to the relation between transmittance $T(\%)$ of the mixed solution and exposure time $t(\text{hr})$, the following formulae, which bear the same relation to the case of that by exposing for a longer time, are obtained.

$$T = a(t-k)^{-b} \quad (t > k + 0.8)$$

$$T = 100 \sim 98 \quad (t \leq k + 0.8).$$

Where the values of k ; depending on the wavelength, vary 3 to 4.

(Received October 23, 1963)

1. 緒 言

第 1 報¹⁾においては長時間 (20~80hr) 光照射による A 組試料の黄褐変について考察をしてきたが、これについて本報では短時間光照射による B 組試料についての測定結果およびその考察を述べる。すなわちチロシン 0.01%, トリプトファン 0.01% の水溶液およびチロシ

ン, トリプトファン各 0.01% の混合水溶液に W. M. (ウェザー・オーメータ) による光で 5, 10, 15, 20hr の各時間光照射を行ない, その可視領域における分光透過率を Beckman 型分光光度計で標準照明を光源として測り, 各溶液の黄褐変度を比較考察するものである。

測定は 1962 年 11 月中旬に行ない, 照射前における試

第1表 溶液の吸光度 (1)

波長 (m μ)	5 hr 照 射				10 hr 照 射			
	D_y	D_r	D_c	D_c/D_s	D_y	D_r	D_c	D_c/D_s
400	0.0044	0.0783	0.0292	0.4	0.0092	0.1518	0.2557	1.6
420	.0035	.0477	.0214	"	.0070	.1051	.1945	1.7
440	.0048	.0334	.0146	"	.0075	.0815	.1543	"
460	.0044	.0273	.0114	"	.0057	.0680	.1221	"
480	.0048	.0218	.0110	"	.0057	.0575	.1024	1.6
500	.0044	.0155	.0092	0.5	.0052	.0467	.0836	"
520	.0044	.0132	.0092	"	.0048	.0395	.0680	1.5
540	.0039	.0106	.0079	"	.0044	.0334	.0570	"
560	.0039	.0092	.0061	"	.0044	.0287	.0472	1.4
580	.0035	.0079	.0057	"	.0035	.0255	.0410	"
600	.0031	.0048	.0057	0.7	.0031	.0223	.0357	"
620	.0026	.0048	.0057	0.8	.0026	.0186	.0283	1.3
640	.0026	.0048	.0052	0.7	.0026	.0177	.0255	"
660	.0017	.0048	.0052	0.8	.0017	.0177	.0227	1.2

第1表 溶液の吸光度 (2)

波長 (m μ)	15 hr 照 射				20 hr 照 射			
	D_y	D_r	D_c	D_c/D_s	D_y	D_r	D_c	D_c/D_s
400	0.0200	0.1707	0.3028	1.6	0.0315	0.1911	0.3458	1.6
420	.0168	.1163	.2328	1.7	.0273	.1331	.2700	1.7
440	.0137	.0894	.1891	1.8	.0232	.1024	.2190	"
460	.0119	.0726	.1524	"	.0214	.0799	.1778	"
480	.0132	.0595	.1267	1.7	.0223	.0640	.1457	"
500	.0119	.0477	.1029	"	.0186	.0511	.1186	"
520	.0132	.0386	.0873	"	.0177	.0419	.0996	"
540	.0101	.0329	.0731	"	.0155	.0348	.0830	"
560	.0092	.0283	.0630	"	.0132	.0292	.0701	"
580	.0088	.0237	.0545	"	.0123	.0227	.0615	"
600	.0088	.0182	.0462	"	.0114	.0186	.0511	"
620	.0083	.0155	.0395	"	.0110	.0150	.0419	1.6
640	.0079	.0146	.0353	1.6	.0106	.0137	.0381	"
660	.0079	.0146	.0325	1.5	.0101	.0110	.0339	"

料水溶液の pH は 6.0 である。測定の装置、方法などは A 組の場合と全く同様であり、第 1 報¹⁾を参照せられたい。

2. 結果および考察

各溶液の透過光の分光吸光度 D を波長 400~660 m μ で 20 m μ ごとに測定した結果を第 1 表に示す。透過率を $T(\%)$ とすれば T と D とは $\log_{10} T = 2 - D$ なる関係によつて相互に換算することができる。表のなかで D_y , D_r , D_c はそれぞれクロシン、トリプトファンおよび混合溶液の吸光度を示し、 D_s は $(D_y + D_r)$ である。

またこれらの測定値から透過光の明度、色度座標、(刺激)純度、主波長を XYZ 表色法の 30 選択分割法により求めた結果は第 2 表のようであり、色度図として図示したものが第 1 図である。同図には参考として前々報²⁾に記入した絹布を W. M. で光照射したときの結果も記入してある。図中の数字は照射時間 (hr) および主波長 (m μ) を示す。第 2 表の主波長の 1 m μ 以下の値は測定精度から考えて参考値として記入してある。

2.1 色相 (主波長) についての考察

まずクロシン溶液については、同じ濃度である A 組の場合と比較したとき、明度は大きく、純度は小さい。例えば A 組の 20 hr 照射の試料では明度 95.89%, 純度 0.020 である。

この相異は、おそらく pH のちがい (A 組では 7.1) および温度の差 (A 組では 9 月初旬測定) に起因するものと考えられる。

主波長については、照射時間 15 hr までの試料ではとくに純度が小さいため、誤差が大きく入り易いので記入をさけたが、20 hr 照射試料では 576.4 m μ となり、A 組の場合と一致する。

つぎにトリプトファン溶液は A 組に比べ 5 倍の濃度であるために明度は小さく純度は大きい。例えば A 組の 20 hr 照射では明度 98.50%, 純

度 0.014 である。注意すべきことは、主波長が照射時間の増加にしたがつて、長波長側に移動することである。このようなずれは照射時間 0~20 hr で現われ、その後は前報のごとく 575.5 m μ で一定するものとおもわれる。

同じ現象が混合溶液の主波長についてもみられるが、このことは前報¹⁾ 3.3 ですでに予想されたことである。

興味のあることに、絹布の主波長もまた同じ傾向をもっている (第 1 図参照)。すなわち照射時間が 0, 20, 40, 60, 100, 200 hr で主波長はそれぞれ 572.7, 574.5, 574.7, 575.3, 575.6, 575.9 m μ と次第に長波長側に移る。この傾向は測定当初から気づいていたことである。

Fig. 1. Chromaticity diagram. Change of chromaticity with time of exposure which are represented by figures in hrs.

が、白色点の近傍では主波長の誤差が大きくなりやすいこともあり、いままでとくにこれを取りあげることをしなかつた。さて絹あるいは混合溶液において、主となる発色物質がチロシン、トリプトファン of のいずれであるかということ判断する一つの手がかりとして、チロシン単独溶液にも短時間の光照射によつて主波長のずれが現われるかどうかということが問題となる。それには発色の濃度をさらに大きくすることが必要であるが、溶液の濃度を 0.01% 以上には溶解度から見てはなはだ困難である。残された方法としては光度計の通光距離を長くすることが考えられる。著者らは従来の 1cm の吸収液槽の代りに 5cm の長吸収管を使用して 0.01% チロシン水溶液の黄褐変化を測定したところ、主波長のずれはトリプトファンに比較して少なく、574~576.4m μ

という結果を得た。混合溶液の主波長はつねに両者の主波長の中間で、トリプトファンにきわめて近いところにあることがわかる。

2.2 混合溶液の発色増感および減感作用

前報¹⁾と同じく混合溶液の発色増感併用を吸光度について考察する。混合溶液の吸光度を D_c とし、チロシントリプトファン各単独溶液の吸光度 D_y , D_r の和を D_s とし、 D_c/D_s をかりに発色増感率とでも名づけるならば、第 1 表右らんに示すように照射時間 15 hr および 20 hr でこの値は各波長について 1.6~1.8 (平均値 1.7) ではほぼ一定しているけれども、10 hr のものは長波長側において 1.5~1.2 となり、平均値は 1.5 よりも小さくなっている。さらに 5 hr のものはすべて 1 よりも小さい (平均値 0.5)。

第2表 溶液の黄褐変

試料	照射時間 t (hr)	明度 Y (%)	色度座標		純度 p	主波長 ($m\mu$)
			x	y		
チロシン (0.01%)	5	99.14	0.3102	0.3163	0.0006	—
	10	99.06	0.3107	0.3168	0.003	—
	15	97.89	0.3110	0.3171	0.005	—
	20	96.77	0.3121	0.3184	0.011	576.4
トリプトファン (0.01%)	5	97.45	0.3144	0.3224	0.028	572.7
	10	92.84	0.3199	0.3284	0.058	574.6
	15	92.99	0.3216	0.3302	0.068	574.9
	20	92.77	0.3237	0.3326	0.081	575.2
混合溶液 (T_p 0.01 T_r 0.01 %)	5	98.50	0.3114	0.3180	0.008	573.0
	10	88.60	0.3290	0.3388	0.110	575.2
	15	85.47	0.3325	0.3425	0.130	575.4
	20	83.77	0.3369	0.3474	0.156	575.5

すなわち発色増感率は光照射 5~10 hr ころからまず短波長側において急激に大きくあらわれ、その後は長波長側が徐々に増感されて 15~20 hr では可視部全領域ではほぼ一定する。

しかしながら D_c/D_s の値はさらに長時間光照射を行なうことによつて、なお増加するものと考えられる。参考のためにA組試料における D_c/D_s を各波長の平均値として求めれば、照射時間 20, 40, 60, 80 hr でそれぞれ 1.5, 2.0, 2.3, 3.2 と順次大きくなる。最後の値がとくに大きいのは、このときの D_p, D_r は退色によつて 60 hr 照射の場合よりも小さくなるのに対して D_c は順当に増加するからである(第3表参照)。

第3表 A組試料における D_c/D_s 値

波長 ($m\mu$)	20 hr	40 hr	60 hr	80 hr
400	1.6	2.0	2.0	3.2
420	1.7	"	2.1	3.3
440	1.6	"	2.2	"
460	"	"	2.1	3.2
480	"	"	2.0	"
500	"	1.9	2.1	3.3
520	"	2.2	2.4	"
540	"	2.0	2.2	3.1
560	1.5	"	"	3.3
580	"	"	2.4	"
600	1.4	"	2.5	3.2
620	"	"	"	"
640	1.3	2.1	2.7	3.0
660	1.2	1.8	2.5	2.9

5 hr 照射の場合の D_c は各波長平均して D_s の半分 にすぎず、全波長を通じて透過率は 93.5~98.8% ほどとほとんど無色透明である。なお D_r/D_y の値を発色の主要部分である 400~500 $m\mu$ について求めれば平均値として 9 となり、トリプトファンの吸光度がチロシンに比べて著しく大きいことから、この期間におけるトリプトファンの発色性がチロシンの存在によつて、ほぼ 1/2 に抑制されたものと考えてもよいであろう。光照射の初期において、このような一時的な減感作用がなぜ現われるのであろうか。著者らは光化学反応における誘導期のようなものの存在を連想するのであるが、今後に残された問題の一つである。

さらに 10 hr 照射における D_r/D_y の平均値が 13 程度となることから、この期間における混合溶液の発色はチロシンの光酸化生成物によつて、逆にトリプトファンが増感される可能性がつよい。なお 15 hr のときの D_r/D_y は 6, 20 hr では 4 となり、チロシンを基質とし、トリプトファンを増感剤とする着色³⁻⁶⁾も次第に寄与してくるものと考えられる。

2.3 透過率、明度と照射時間との関係

混合溶液について透過率 T (%)および透過光の明度 Y (%)と照射時間 t (hr)との間にA組の混合溶液の場合

Fig. 2. Relations between transmittance T (%), luminosity Y (%) and time of exposure t (hr).

と同じ関係

$$T \text{ (または } Y) = a(t-k)^{-b} \quad (t > k + 0.8)$$

$$T \text{ (または } Y) = 100 \sim 98 \quad (t \leq k + 0.8)$$

が成立つ。ただし波長定数で 400~440m μ では 3, 460~480m μ では 3.5, 500m μ 以上では 4 である。また下の式の右辺を 100~98 としたのは無照射試料の透過率がこの範囲にあることを示す。

第 2 図はこの関係を図示したもので、たて軸に $\log_{10} T = 2 - D$ を、よこ軸に $\log_{10}(t-k)$ をとれば測点は直線となることを示したものである。

とくに 5 hr 照射のものの短波長側の透過率は例外としてかなり大きい。図の点 A, B はそれぞれ波長 420, 460 m μ の透過率である。このことは 5 hr 照射では発色減感作用が強く、また短波長側の吸収がほとんど現われていない状態であることを示すもので、分光透過率曲線を描いてみれば明瞭に理解されるものである。

また k の値が A 組に比べて小さいのは、トリプトファンの濃度が 5 倍であるために、可視部の吸収の現われる時間が短かいためである。

前報¹⁾の結論において述べたように、絹布を紫外線で照射した際の黄褐変の発色速度すなわち反射率の減衰速度は W. M. 照射に比べて著しく大きい。このことは結局 b が大きく k が小さいことを意味するが、光源が同じ W. M. であつても、濃度が大きい混合溶液の発色について、全く同様なことがいわれるのである。

b は第 2 図における各直線すなわち各溶液透過率の減衰の勾配を表わす定数であるが、A 組の混合溶液に比べて常に大きい。たとえば波長 500m μ のものについていえば、A 組では $a=101.4$ $b=0.063$ $k=13$ であるのに対し、B 組では $a=97.97$ $b=0.092$ $k=4$ である。

もし紫外線を照射した場合、 b はさらに大きく、 k はさらに小となるであろう。

3. 結 論

絹布の光照射による黄褐変が、チロシン、トリプトファンのいずれを主として行なわれるのであろうかということについて、各々の水溶液およびその混合溶液に W. M. で光照射して、その発色を XYZ 表色法と比較したところ、3 者の主波長が絹の主波長 576m μ にきわめて近いということによつて、単なる色相のみから明確な判断をくだすことは困難であることがわかつた。

しかしながら絹あるいは混合溶液の主波長および光照射初期におけるそのずれの現象などが、いずれもチロシンとトリプトファンの中間にあること、混合溶液における両者の濃度比、pH および照射時間によつて、主波長があるいは前者と一致し (A 組の場合)、あるいは後者

に近接する (B 組の場合) ことなどから考えれば、絹ないし混合溶液の発色に対しては、その情況に対応して両者がともに関与することが考慮されてくるのである。

さて混合溶液の可視部における光吸収性は照射時間によつて三つの段階にわけることができる。すなわち最初の 0~5 hr ではトリプトファンの発色に対するチロシンの減感作用により、光吸収性がほとんど現われない時期であり (第 1 期)、つぎの 5~10 hr では短波長側において急激な増感作用による光吸収を生じ (第 2 期)、最後の 10~20 hr では長波長側の増感性も徐々につよくなる (第 3 期)。上述の主波長のづれは 2~3 期の変化に対応するものである。

以上は B 組試料についてであり、全期を通じて発色増感率は 0.5 から 1.7 まで増加するが、A 組の混合溶液ではトリプトファン濃度が B 組の 1/5 であることによつて発色速度がおそく、第 1 期は 0~11 hr に、第 2 期は 11~20 hr に、第 3 期は 20~60 hr に相当する。60~80 hr は B 組にはない第 4 期ともいふべき期間で、チロシン、トリプトファンの両単独液では退色がみられるが、混合溶液ではなお発色が進み、そのために増感率は 2.3 から 3.2 と大きく増加する。

光照射時間 t (hr) と絹の反射率あるいは混合溶液の透過率 T (%) との量的関係について

$$T = a(t+k)^{-b}$$

はなる実験式によつて精度よく表現される。

定数 k は試料および発色に用いた照射光源によつて定まり、絹の場合は正数であるが溶液では負数となり、かつ透過光の波長によつて少しく異なる。このことは絹では光照射前すでにわずかに着色していること、溶液では照射後もしくは発色しないことを意味する。

b は反射率あるいは透過率の減衰勾配を示す指数で、光源を W. M. から紫外線にかえた場合、あるいは溶液の濃度が大きくなつた場合に b は増し k は減少する。 a は 100 に近い定数で、光照射とは無関係な固有の色、汚れなどの 2 次的着色によつて定まる。

以上が第 1 報および本報を通じて得られた結論の概要である。発色の主体性についての究極の決定に対しては黄褐変すなわち可視部における光吸収性の研究だけでは不充分であることがわかつたので、著者らは現在紫外部における光吸収についての観測を行なつている。

文 献

- 1) 中村勉, 竹村寿二; 織学誌, 19, 894 (1963)
- 2) " " ; 織学誌, 18, 294 (1962)
- 3) 吉田善一, 加藤勝; 工化, 58, 274 (1955)
- 4) " " ; 工化, 58, 667 (1955)
- 5) 岡本奨, 永井忠, 山谷恒夫; 織学誌, 15, 800 (1955)
- 6) " ; 高分子, 8, 671 (1959)