報 文

セルロース-不飽和脂肪酸系の油脂汚れによる
黄変に関する分光学的研究

岡田 伸子*・藤井富美子**・石川 達雄***・近藤 精一***

* 梅花短期大学 (茨木市宿久庄 2-19-5)

** 大阪市立大学生活科学部 (大阪市住吉区杉本町 3-3-138)

*** 大阪教育大学化学教室 (大阪市天王寺区南河堀町 4-88)

A Spectroscopic Study of Yellowing Caused by Fatty Soil in a
Cellulose-Unsaturated Fatty Acid System

Nakako OKADA*, Tomiko FUJII**, Tatsuo ISHIKAWA***, and Seiichi KONDO***

* Baika Junior College (Shukunoshō, Ibaraki-shi)

** Faculty of Science of Living, Osaka City University (Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka)

*** School of Chemistry, Osaka University of Education (Minamikawahoricho, Tennoji-ku, Osaka)

The mechanism of the yellowing of cellulose fibers caused by unsaturated fatty acids such as oleic and linoleic acids was studied by IR and UV spectroscopy, using thin film of cellophane as a model fiber. The following conclusions were made.

(1) No chemical bonding occurs but a weak hydrogen-bond type interaction takes place between fatty acid and cellulose, and yellowing of cellophane itself is negligible.

(2) Yellowing of fatty acid is enhanced by higher temperature and light, but not so by oxygen gas, in contrast to nitrogen gas.

(3) No change in the absorbance of C-H band attached to double bond takes place following strong yellowing.

(4) Yellowing is proportional to the increase in 204 and 210 nm bands which can be assigned to double bonds formed by polymerization of oleic and linoleic acids.

(5) Finally the main mechanism of yellowing reaction is not autoxidation but possibly kind of radical polymerization reaction of the double bonds of these fatty acids.

1 結 言

白色衣料を長期間繰り返し洗濯して着用していると、繊維が次第に黄変してくる現象は、日常しばしば経験される。この主原因は、繊維自体の化学変化のほかに、洗浄により除去されずに繊維上に残留蓄積している皮膚から分泌された不飽和化合物、とくにオレイン酸、トリオレイン、スクアレン等の酸化重合によると言われている^{1)~3)}。繊維に付着しているこれらの不飽和化合物は、繊維上に広がり表面積が大きくなっているため、酸化が非常に速く進行して黄変し^{4), 5)}、その黄変の程度は繊維基質の影響をうけると言われている。例えば、ポリエステル布上に比べて木綿布上で黄変しやすく、黄変したものは洗濯により除去されにくい^{1)~3)}。さらに、不飽和

化合物の黄変は、温度、湿度²⁾、及び各種の金属イオンの存在^{6)~8)}などによって促進される。しかし、これらの現象の詳細な研究報告は少ない。

そこで本研究は、不飽和化合物の変化による黄変の機構、及びその繊維基質との関係を明らかにするために、セロハンとオレイン酸をモデル材料としてセルロースと不飽和脂肪酸との相互作用を検討し、さらに、セルロース基質上の不飽和脂肪酸の黄変に及ぼす雰囲気の影響を分光学的方法を用いて検討した。

2 実 験

2.1 試 料

不飽和脂肪酸は、オレイン酸 (純度 99.6%) 及びリノール酸 (純度 99.3%) (いずれも日本油脂製) を使用し

た。

セルロースは、分光法に適した厚さ 13 μm のセロハン (二村化学製) を用い、柔軟剤として 8~25% 含まれているグリセリン、エチレングリコールなどを除去するために pH 3 の希硫酸中で 80°C で、30 min、2 回洗浄した。この精製セロハンの灰分は 6.9 mg/g、比表面積は 0.8 m^2/g (窒素吸着 BET 法) であった。

このセロハンに良く乾燥し、オレイン酸又はリノール酸の 10% ベンゼン溶液中に浸漬した後、空气中でベンゼンを蒸発させた。脂肪酸付着量は、約 240 mg/g であった。これらの試料について、一定の温度下で酸素雰囲気及び窒素雰囲気中で静置し、経時変化を見た。また、種々の温度及び液相中で、セロハンとオレイン酸との相互作用を見た。

2.2 赤外・可視・紫外分光法

近赤外領域の吸収スペクトルは、FT-NIR 分光光度計 FTS-15 E 型 (Digilab 製) により真空石英セルを用いて測定した。可視・紫外領域では自記分光光度計 UV-240 (島津製作所製) を用いて空气中で測定した。

3 結果と考察

3.1 セロハン及びオレイン酸の IR スペクトル

純セロハンの常温真空中での IR スペクトルは、Fig. 1 の実線に示すように OH 伸縮振動による 3,500~3,200 cm^{-1} の広い吸収帯及び CH 伸縮振動による 2,900 cm^{-1} のシャープな吸収帯が見られる。純オレイン酸の IR スペクトルには、二重結合炭素の CH 伸縮振動による 3,005 cm^{-1} 、及び単結合の CH 伸縮振動による 2,925 cm^{-1} 及び 2,850 cm^{-1} のシャープな吸収帯が見られる。

Fig. 1 IR spectra of cellophane and oleic acid.

セロハンにオレイン酸を付着させ、直ちに常温真空中で測定したスペクトルは、セロハン及びオレイン酸両者の CH 伸縮振動吸収帯が重なり、2,900 cm^{-1} に極大を示すやや大きい吸収となる。また、オレイン酸の 3,005 cm^{-1} の吸収が見られる。

Fig. 2 (a) IR spectra of cellophanes immersed in 10% benzene solution of oleic acid at 50°C for 24 h, and (b) shows the same spectrum with expanded wave number.

3.2 セロハンとオレイン酸との相互作用

黄変現象に及ぼす機構を解明する手がかりとして、セロハンとオレイン酸との吸着相互作用の検討を行った。

まず、オレイン酸 10% ベンゼン溶液にセロハンに 50°C で 24 h 浸漬した後取り出し、そのままベンゼンを蒸発させたもののスペクトルと、このものをベンゼンで 6 回洗浄後蒸発させたもののスペクトルを Fig. 2 (a) に示す。前者は、3,005 cm^{-1} に吸収が認められるが、洗浄を充分したものはこの吸収が認められない。3,005 cm^{-1} 付近の吸収波数及び強度を拡大してみると、Fig. 2 (b) に示すように後者の場合には、セロハンからオレイン酸が完全に除去されていることが確認された。このことから、セロハンに付着したオレイン酸は、セロハンの官能基とはこのような穏やかな条件では結合せず、弱く物理的に付着しているものと考えられる。

次に、オレイン酸と、セロハンの OH 基とのエステル化などによる化学結合の可能性を検討した。一般のエステル化反応の触媒の一つとしての濃硫酸を、オレイン酸 10% ベンゼン溶液に数 % 加え、この中でセロハンに 20°C で 20 min 浸漬処理し、純ベンゼンで洗浄し、更に水で洗浄した場合の IR スペクトルには、オレイン酸の 3,005 cm^{-1} の吸収は認められなかった。オレイン酸はこの方法ではセロハンに固定化されていないと考えられる。この時液相中のオレイン酸は、セロハンの存在しないときと同様に黄変していた。また、三フッ化ホウ素メタノール錯体を触媒としてオレイン酸ベンゼン溶液に 20% 加え 80°C で 5 min セロハン処理した場合にも同様な結果が得られ、オレイン酸は反応しなかったことがわかる。

さらに、オレイン酸 10% ベンゼン溶液中にセロハン

を浸漬したものをオートクレーブ中で 200°C, 1 h 処理した場合も、セロハンは黄変するが $3,005\text{ cm}^{-1}$ には吸収が認められなかった。従って、オレイン酸またはセロハンに黄変が生じて、セロハンとオレイン酸との間にはか酷な条件下でも化学反応は起こり難いと考えてよい⁹⁾。

3.3 不飽和脂肪酸付着セロハンの黄変に及ぼす酸素及び窒素雰囲気の影響

3.3.1 純セロハンの近紫外吸収スペクトルの変化

もし、セルローズ-オレイン酸系の黄変の原因が、空气中の酸素による自動酸化であるとすれば^{1), 10)}, 黄変は

—: Pure cellophane held in nitrogen gas
 ----: Pure cellophane held in oxygen gas
 .....: Cellophane with oleic acid held in oxygen gas
 - · - : Pure cellophane without treatment

Fig. 3 UV spectra of cellophans after various treatment at 70°C for 10 d.

Fig. 4 UV spectra of cellophans immediately after immersion to oleic and linoleic acid.

Fig. 5 UV spectra of cellophanes with oleic acid aged for days cited in each curve at 70°C.

酸素雰囲気中で顕著に認められるはずである。そこで、酸素または窒素雰囲気中でのオレイン酸及びリノール酸付着セロハン及び純セロハンの経時変化を、主として 190~400 nm 領域の近紫外吸収スペクトルにより検討した。Fig. 3 に示すスペクトルは、70°C の密閉ガラス容器に 10 d, (1) 酸素雰囲気中で純セロハン, (2) 窒素雰囲気中で純セロハンを静置し, (3) 酸素雰囲気中でオレイン酸付着セロハンを静置後メチルアルコールで完全に洗浄したものである。未処理の試料と比較すると, (1), (2), (3) の吸光度はわずかしき変わらず, これらの条件では純セロハンの黄変は起こらないことがわかった。

3.3.2 オレイン酸及びリノール酸付着セロハンの近紫外吸収スペクトルの変化

オレイン酸及びリノール酸をセロハンに約 240 mg/g 付着させた直後のものについて, これらの酸の近紫外吸収スペクトルを, 純セロハンを対照とする差スペクトルとして, 空气中, 室温で測定し, Fig. 4 に示す。オレイン酸の吸収スペクトルには, 204 nm の吸収帯とその肩に 235 nm の小さい吸収帯が見られる。リノール酸のそれは, 210 nm の吸収帯と, 235, 275 及び 285 nm に小さい吸収帯が見られる。

次に, オレイン酸付着セロハンを 70°C で酸素中及び窒素中で 10 d 静置した場合の吸収スペクトルの経時変化を Fig. 5 に示す。いずれの雰囲気中でも, 吸収スペクトルは未処理 (0 d) に比べて静置日数が増すにつれてオレイン酸の 235 nm 吸収帯の吸光度が高くなり, 未処理の時は存在しなかった 285 nm の小さい吸収帯が 1 日目から現れ, 次いで 355 nm の吸収帯が 4 日目から現れる。新たに見られた 285 及び 335 nm の吸収帯は, Fig. 3 の純セロハンの経時変化の吸収スペクトル (1), (2) 及びオレイン酸付着セロハンを洗浄したものの吸収スペクトル (3) には観察されないことから, 235, 285, 355 nm の吸収帯の増大はオレイン酸の変化に基づくものであると考えられる。

Fig.-6 UV spectra of cellophanes with linoleic acid aged for days cited in each curve at 70°C.

酸素中のスペクトルの吸光度は、窒素中のそれとほぼ同程度である。いずれの場合も日数の増加に伴って可視領域 (380 nm 以上) まで吸光度が増加してくる。

以上のことから、オレイン酸のスペクトルの変化は、酸素による酸化が主原因ではなく、オレイン酸分子中の二重結合のラジカル重合反応が主に起こり、共役二重結合をもつ物質が生成することを示すものと考えられる。ただ、酸素中の方がやや高い理由は、酸素の存在によってラジカル重合と共に酸化重合も起こるためではないかと考えられる。

リノール酸付着セロハンを 70°C で酸素中及び窒素中に静置した場合の吸収スペクトルを、Fig.-6 に示す。いずれの雰囲気中でもスペクトルの吸光度は、未処理 (0 d) に比べて高くなり、1 日目から可視領域に広がって行く。355 nm の吸収帯も 1 日目から現れる。従って吸収スペクトルの変化の程度はオレイン酸付着セロハンより著しい。これらの理由は、オレイン酸は 1 分子中に 1 個の二重結合を持つのにに対してリノール酸は 2 個持っているためラジカル重合が進みやすいからであろう。なお、窒素中の吸光度の経時変化の程度が酸素中のそれよりも大きい事は、酸素がラジカル反応を抑制していることを示唆しているとも考えられ興味深い。この結果は、オレイン酸の場合と異なり、今後の研究に待たねばならない。

一方、前報²⁾及びその他の報告^{1), 2)}では、1 分子中に二重結合の多い不飽和化合物の方が黄変速度が速いことが認められている。黄変は吸収スペクトルにおける可視領域の吸収に関係すると考えられるのでオレイン酸及びリノール酸の黄変を可視領域の吸収スペクトルの変化から検討した。上記 (Fig.-5, -6) の酸素中及び窒素中でのオレイン酸及びリノール酸付着セロハンの吸収スペクトルの可視部 (380 nm 以上) の積分強度と静置日数の関

Fig.-7 The change of integral intensities of UV spectra of oleic and linoleic acids on cellophane against aging days at 70°C.

係を Fig.-7 に示す。オレイン酸及びリノール酸付着セロハン共に 0 d ではその積分強度は 0.1 で、静置日数 4 日目から徐々に増大し、ほとんど無色であったオレイン酸、リノール酸の黄変が進んでいくことがわかる。黄変は窒素中の方が酸素中の場合に比べて著しいことから、不飽和脂肪酸の黄変の原因は、主としてラジカル重合に基づくものであると考えてよい。なお、二重結合の 2 個のものの方が 1 個のものより黄変速度が速い。

4 結 論

セルロース 繊維製の衣料の黄変の原因は、1) 主として、不飽和脂肪酸がラジカル重合反応するためであると考えられる、2) 分泌された不飽和脂肪酸はセルロースとは容易に結合せず、セロハン自身はほとんど黄変しない。

本研究の一部は、昭和 60, 61 年度文部省科学研究費 (一般研究 C) により行った。

(昭和 60 年 11 月 5 日受理)

文 献

- 1) 米田義章, 美濃順亮, 矢野武雄, 油化学, **19**, 232 (1970)
- 2) 柏 一郎, 桑村秀明, 稲森正和, 西沢 均, 角田光雄, 大場洋一, 加藤春春, 油化学, **20**, 95 (1971)
- 3) 岡田伸子, 藤井富美子, 奥山春彦, 家政誌, **25**, 216 (1974)
- 4) F. Franks, B. Roberts, *J. Appl. Chem.*, **15**, 109 (1965)
- 5) 杉原黎子, 安藤久子, 藤谷 健, 家政誌, **33**, 521 (1982)
- 6) M.S. Sontag, M.E. Purchase, B.F. Smith, *Tex. Res. J.*, **40**, 529 (1970)
- 7) M.A.J. Rounds, M.E. Purchase, B.F. Smith, *Tex. Res. J.*, **43**, 517 (1973)
- 8) 岡田伸子, 藤井富美子, 奥山春彦, 家政誌, **27**, 215 (1976)
- 9) 祖父江 寛, 右田伸彦, “セルロースハンドブック”, 朝倉書店, 東京 (1958) p. 325
- 10) O.S. Privett, M.L. Blank, J.B. Covell, W.O. Lundberg, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 22 (1961)