報 文

油性汚れの酸化変質とその洗浄に関する研究 (第4報)^{注1)}

リノール酸酸化生成物の除去

岡田 伸子・藤井富美子*

梅花短期大学 (〒567 茨木市宿久庄 2-19-5)

*大阪市立大学生活科学部 (〒558 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

Oxidation and Detergency of Oily Soil. IV.
Removal of Oxidation Products of Linoleic Acid

Nakako OKADA and Tomiko FUJII*

Baika Junior College (Syukunoshō, Ibaraki-shi, 〒567)

*Faculty of Science of Living, Osaka City University
(Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, 〒558)

The oxidation products of linoleic acid were isolated and their removal from fabrics was investigated. Hydroxyoctadecadienoate was isolated by HPLC using acetonitrile/water (8/2 by volume) as a mobile phase at a retention time of 4.6 min. Two dimeric compounds were separated similarly using acetonitrile/tetrahydrofuran/water (6/3/1 by volume) at 6.0 and 9.6 min. All three compounds were quantitated by HPLC, as indicated by the good linear relationship between peak area and content of each.

Removal efficiency from fabrics by SDS decreased in the order of hydroxyoctadecadienoate, linoleate, and two the dimeric compounds. The same order was observed when linoleate and its oxidation products were mixed.

1 緒 言

酸化変質した油性汚れの洗浄性については、これまで油脂の酸化が進むにつれて洗浄性はしだいに低下することが報告されているが^{1)~3)}、酸化の過程で生成される酸化生成物各々の洗浄性については明らかにされていない。著者らは、油性汚れの酸化による変質とその洗浄性に関する一連の研究において、前報⁴⁾ではリノール酸をモデル汚れとして用い、酸化の過程で新たに生成される物質を HPLC 分析し、生成物の UV 特性及び極性の変化を検討した。さらに LC-MS を用いて、分離した酸化生成物各々の質量を測定し、酸化生成物の分子構造を推定した。分子構造及び性質が明らかになった酸化生成物各々の洗浄性を検討するためには、それらの分離定量の精度が問題となるが、油脂の酸化生成物の一つである過酸化物の定量性については、これまでに、原ら^{5),6)}が RI 検出器または UV 検出器を用いる方法で、また Yamamoto ら⁷⁾が化学発光検出器を用いる方法で

HPLC により分析し、定量の有効性を報告している。

そこで本研究では、数種のリノール酸酸化生成物の HPLC による定量性を検討するとともに、酸化生成物の洗浄性の評価への応用を試みた。

2 実 験

2.1 リノール酸酸化試料の調製

リノール酸は前報と同様、日本油脂(株)より提供された純度 99.3 % のものを用いた。

リノール酸をバルク状でガラス容器に入れ、開放状態の空气中で 60℃ で 10 d 放置したものを酸化試料とした。HPLC 分析には試料をアセトニトリル/テトラヒドロフラン混液で希釈して用いた。

2.2 HPLC 分析

定量分析には、前報と同様(株)日立製作所製 L-6200 形インテリジェントポンプに、同社製 L-4250 形 UV-VIS 検出器を接続して用いた。この検出器のデータ処理は、(株)日立製作所製 D-2500 形クロマトデータ処理装置で行った。分離には、逆相系カラム STR ODS-M (島津テクノリサーチ製) $\phi 4 \times 150$ mm

注1) 前報: 油化学, 42, 126 (1993)

連絡者: 岡田伸子

を用いた。カラム温度は 40℃, 移動相溶媒は, アセトニトリル/水 (pH 2.5) (8 : 2) の混合溶媒とアセトニトリル/テトラヒドロフラン/水 (pH 2.5) (6 : 3 : 1) の混合溶媒を使用し, イソクラティック分離法で行った。純リノール酸の検出は 205 nm の波長で, 酸化生成物の検出は 235 nm で行った。

酸化試料中の生成物の分取には, 分取用カラム STR PREP-ODS-M ϕ 20×250 mm を用いた。

2.3 洗浄試験

1) 汚染布の作製

試験布は, 油化協洗浄力試験用綿布を常法によりより抜きした後エチルアルコールで 3 h 煮沸し, さらにジエチルエーテルで 3 h ソックスレー抽出して脱脂精製したものを原布とした。

モデル汚れには, 分取した酸化生成物の単一物及び分取した数種の酸化生成物の一定比率混合物を用いた。いずれもアセトン溶液として一定量をピペットで原布に付着させ, 自然乾燥して汚染布とした。作製後に直ちに洗浄試験に供した。付着量は, 布 1 枚 (5×10 cm²) 当たり混合系は 20 mg, 単一系は 6~8 mg とした。

2) 洗浄方法

洗剤として, 硫酸ドデシル=ナトリウム (SDS) (純度 99.0 %, 和光純薬製) を用いた。

洗浄は, 容量 200 mL 共栓付き三角フラスコに SDS 0.2 % 水溶液を 100 mL とり, それに汚染布を 1 枚加えてインキュベータ (M-100T, 大洋科学工業製) により 40℃で 15 min, 100 s.p.m で振とう洗浄を行った。すすぎは, 同温度の脱イオン水 100 mL で 2 回行った。

3) 洗浄性の評価

試験布をアセトンで抽出後溶媒を留去し, 一定濃度に希釈して HPLC で分離定量した。洗浄率は, 式 (1) により算出した。

$$\text{洗浄率 (\%)} = 100 (W_b - W_a) / W_b \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで, W_b は洗浄前の汚染布の分離物の重量 (mg)

W_a は洗浄後の汚染布の分離物の重量 (mg)

3 結果及び考察

3.1 HPLC 分析によるリノール酸酸化生成物の定量性

酸化リノール酸の HPLC クロマトグラムを Fig.-1 に示す。酸化生成物は純リノール酸より極性の高いものから低いものまで広範囲に分布するため, 二種の分離溶媒を用いて分離した。(I) はアセトニトリル/水 (8 : 2) 系, (II) はアセトニトリル/テトラヒドロフラン/水 (6 : 3 : 1) 系の移動相溶媒で分離した結果である。いずれの系でも 205 nm で大きいピークとして得られている物質は, 前報の結果からも純リノール酸であることが確認されている。このピークを L とする。235 nm 検出では複数の微小なピークが認められるが, (I) におい

I : Elution using acetonitrile/water (8 : 2)

II : Elution using acetonitrile/tetrahydrofuran/water (6 : 3 : 1)

L : Pure linoleic acid ; a, b and c : oxidation products of linoleic acid

Conditions : Column, STR ODS-M (4×150 mm) ; Column temp., 40℃ ; Flow rate, 0.5 mL/min

Fig.-1 HPLC of oxidatively aged linoleic acid for 10 d at 60℃.

て 235 nm 検出で L より短い保持時間 4.6 min に得られる大きいピークを生成物 a とし, (II) において 235 nm 検出で L より長い保持時間 6.0 min 及び 9.6 min に得られる比較的大きいピークを各々生成物 b, c とする。前報で LC-MS 分析により化学構造を推定したところ, 生成物 a はリノール酸の H が引き抜かれて OH 基に置換した共役ジエンを含むヒドロキシ化合物 (MW 296) と, ジェノン化合物 (MW 294) の混合であり, 生成物 b は二次的に酸化されたヒドロペルオキシドから OH 基が引き抜かれ, 別のリノール酸と -C-O-C- の形で結合した二量体でかつ OH が付加したもの (MW 592) であると推定される。また, 生成物 c は OH 基をもつ二量体 (MW 576) とエノンをもつ二量体 (MW 574) の混合物であると推定される。これらの生成物は HPLC クロマトグラムで比較的大きいことから, UV 検出によって定量が可能であろうと考えられる。

そこで生成物 a, b 及び c を各々分取し, 各々の試料量とピーク積分強度との関係を検討した。試料量は, 原らの報告⁸⁾を参考にしてモル量で求めた。その結果を, Fig.-2 に示す。各々の検量線の式を算出した結果, 生成物 a は $y=0.82 X-0.27$ ($X=x \times 10^{-5}$), 生成物 b は $y=1.8 X+1.67$ ($X=x \times 10^{-4}$), 生成物 c は $y=0.9 X+0.48$ ($X=x \times 10^{-4}$) となり, すべての試料において相関係数 0.99 以上の良好な直線性が得られた。従って, これらの直線を検量線として用いることにより, クロマトグラムから各生成物の定量ができることがわかった。こ

L : Pure linoleic acid ; a, b and c : Oxidation products of linoleic acid
 X of L and a : $x \times 10^{-5}$; X of b and c : $x \times 10^{-4}$

Fig.-2 The relationships between the integral intensities of peaks detected by UV detector and number of moles of separated samples as L, a, b and c.

ここで、高い定量精度が得られるのは、生成物 a では 0.1~100 nmol, 生成物 b と c では 0.2~50 nmol の範囲であった。

3・2 リノール酸酸化生成物の洗浄性

洗浄性を検討するに先立ち、HPLC 分析への界面活性剤の影響を検討した。

原布を SDS 0.2 % 水溶液で洗浄した後、アセトンで抽出し、アセトニトリル/水系で分析した結果、235 nm 検出では、保持時間 2.8 min の試料溶媒のピーク以外には全く検出されないことから、保持時間 4.6 min の生成物 a の検出には影響なく、205 nm 検出では保持時間 6.0 min に SDS のピークと思われる微小のピークが認められるが、L の検出には影響がないことが確認された。アセトニトリル/テトラヒドロフラン/水系分析でも、生成物 b, c の検出にまったく影響はなかった。

酸化生成物各々の洗浄性を検討するために、L (純リノール酸) と分取した生成物 a, b 及び c を単一で一定量付着した汚染布を SDS で洗浄した結果を、Fig.-3 に示す。生成物 a の洗浄率は L に比べ高く、それに対して生成物 b 及び c の洗浄率はやや低い。すなわち、ヒドロキシ化合物のような極性の高い酸化生成物は、純リノール酸よりも洗浄性がよく、これに対して、二量体になると洗浄性が低下する傾向が認められる。

ところで、通常、未酸化の油脂が繊維基質に付着し、空气中で酸化されると酸化生成物の混合物になるので、未酸化物と酸化物との混合汚れの洗浄性についても検討を行った。分取した各々の酸化生成物を重量比で等量混合したものを付着した汚染布を用いて同条件で洗浄した

Fig.-3 Removal of linoleic acid and its oxidation products from fabric by SDS at 40°C.

結果を、Fig.-4 に示す。酸化生成物等量混合物においても生成物 a は L よりも洗浄性が高く、一方、生成物 b と c は低く、単一系汚れと同じ洗浄挙動を示し、混合汚れにおいて極性が高いものは優先的に除去され、分子量の大きい二量体は残留していく傾向が認められる。また、混合汚れで極性が高い酸化生成物 a の混合比を高くすると、洗浄率は全体に向上する。これは、高い極性を有する生成物 a の割合が高くなると混合系全体の極性が高くなるために、全体として洗浄性が向上するものと考えられる。

油脂の酸化の進行にともない酸化生成物の混合比は

○ L : a : b : c = 1 : 1 : 1 : 1, ● L : a = 1 : 2

Fig.-4 Removal of linoleic acid and its oxidation products mixture from fabric by SDS at 40°C.

様々に変動し、それによって酸化変質した油性汚れの洗浄性は変化すると考えられる。今後さらに酸化生成物の混合比の異なる油性汚れの洗浄性について検討する予定である。

4 結 論

酸化リノール酸に含まれる酸化生成物のうち、HPLCにおいてアセトニトリル/水 (8 : 2) 系分析の保持時間

4.6 min のピーク及びアセトニトリル/テトラヒドロフラン/水 (6 : 3 : 1) 系分析の 6.0 min, 9.6 min のピークとして得られる生成物を分取し、各々の酸化生成物の試料量とピーク積分強度との関係を検討した結果、いずれも相関係数 0.99 以上の良好な直線性が得られ、HPLC によって酸化生成物は 0.1~0.2 nmol の極めて微量でも高い精度で定量が可能であることがわかった。

リノール酸酸化生成物の洗浄性の評価に応用した結果、ヒドロキシル化合物のような極性の高い酸化生成物は、本来の純リノール酸より洗浄性が高く、これに対して二量体で分子量の大きい生成物は洗浄性が低下することが明らかになった。この傾向は、酸化生成物の単一系及び混合系のいずれの汚れについても同様にみられる。

〔平成 5 年 (1993 年) 8 月 5 日受理〕

文 献

- 1) 重広文子, 鶴岡英樹, 繊維誌, 21, 117 (1980)
- 2) 柏 一郎, 桑村秀明, 稲森正和, 西沢 均, 角田光雄, 大場洋一, 加藤千春, 油化学, 20, 95 (1971)
- 3) 杉原黎子, 安藤久子, 藤谷 健, 家政誌, 34, 782 (1983)
- 4) 岡田伸子, 藤井富美子, 油化学, 42, 126 (1993)
- 5) 原 節子, 山脇英樹, 戸谷洋一郎, 油化学, 33, 594 (1984)
- 6) 山谷拓史, 原 節子, 戸谷洋一郎, 油化学, 37, 618 (1988)
- 7) Y. Yamamoto, M. H. Brodsky, J. C. Baker, B. N. Ames, *Anal. Biochem.*, 160, 7 (1987)
- 8) 戸谷洋一郎, 原 節子, 油化学, 41, 829 (1992)