尿素処理毛糸による水溶性タール色素回収 効果に関する研究

(昭和 46 年 6 月 9 日受理)

山本勝彦* 森山繁隆* 坂部美雄*

Studies on the Efficient Recoveries of Water-soluble Coal-Tar Dyes with Urea-treated Woollen Yarn

Katsuhiko YAMAMOTO, Shigetaka MORIYAMA and Yoshio SAKABE

(Nagoya City Health Research Institute: 1-11, Hagiya-cho, Mizuho-ku, Nagoya)

In the qualitative tests of coal-tar dyes in foods, woollen yarn are used for the clean up of dyes. However, dyes such as phloxine or rose bengale are strongly adsorbed and considerable amount of the dye remains in the wool fibre. Since wool consists of keratin, denaturation of protein occurs by heating with urea in water, which might result in the better extraction of the dye from the fibre. Under such a hypothesis, the presented experiments were made.

Nineteen kinds of tar dyes were tested with urea treated woollen yarn. The recoveries of these dyes increased 1~4 times with untreated woollen yarn and about 32% up in average for yarn activated by ammonia. Further, when the permitted artificial food dyes in Japan were concerned, they were adsorbed on urea-treated woollen yarn and then eluted by a saturated solution of ammonia alkaline urea, the recovery rate rose to 82.9~98.8%. A way was thus settled for a quantitative estimation of coal-tar dyes by use of woollen yarn.

(Received June 9, 1971)

食品中の水溶性タール色素検査の際に色素の回収に用いられている羊毛染色法^{1,2)}は簡易な方法であるが、phloxine, rose bengale などかなりの色素が強吸着を起こして、検体中の色素量が少量なときなど染色された毛糸からの色素の溶出が十分でないで、なるべく完全に近い溶出が望まれている。著者らは、羊毛がケラチンタンパクからなっていることに着目し、タンパク質の変性剤である尿素の水溶液で毛糸を加熱処理した場合に、未処理のものより活性表面が多く露出して、化学的反応性に富み、色素の回収能率が高められるのではないかと考えた。そこで食品衛生法別表第2に記載のタール色素、および現在は使用が許されていないタール色素など合わせて19種について、毛糸への吸着性、また染色された色素の溶出性、したがって回収率などの増減を尿素処理したもの、アンモニア処理したもの、および未処理のものについて比較検討した。

試薬・試液

タール色素水溶液: new cocchine, eosine, phloxine,

* 名古屋市衛生研究所: 名古屋市瑞穂区萩山町1の11

rose bengale, brilliant blue FCF, indigo carmine, light green SF yellowish, tartrazine, sunset yellow FCF, naphthol yellow S および acid violet (以上、東京化成), amaranth, erythrosine B, ponceau 3R, ponceau R, acid red および rhodamine B (以上、保土谷化学), guinea greenB (三栄化学), fast green FCF (和光純薬) 以上の色素 50 mg を蒸留水に溶かして 50 ml とした。

希酢酸: 氷酢酸 (和光純薬, 特級) 60 ml を蒸留水で希釈して 1,000 ml とした。

希アンモニア水: 28% アンモニア水 (和光純薬, 特級) 300 ml を蒸留水で希釈して 900 ml とした。

尿素飽和溶液: 尿素 (片山化学, 特級) 500 g に蒸留水 500 ml 加え、加温し溶解した。

0.2 M リン酸緩衝液: 0.2 M リン酸一水素二ナトリウム (和光純薬, 特級) 溶液 6 分と、0.2 M リン酸二水素一ナトリウム (和光純薬, 特級) 溶液 4 分を混合した (pH 6.9)。

0.2 M 酢酸緩衝液: 0.2 M 酢酸 41 分と、0.2 M 酢酸

ナトリウム (片山化学, 特級) 溶液 9 分を混合した (pH 4.0).

1. 実験方法

1) 毛糸の前処理

エーテルで脱脂乾燥した染色加工処理していない毛糸 (羊) を 5.9 cm に切ったものをつぎの 5 段階に分けて処理した (長さ; 平均 5.9 cm, 標準偏差 0.2, 重量; 平均 3.7 mg, 標準偏差 0.4).

毛糸-a; 蒸留水とともに沸とう水浴中に 1 時間加熱し, そのまま放冷し用時取り出した.

毛糸-b; 衛生検査指針²⁾にしたがい, 5% アンモニア水で 80°, 30 分加熱し, 温水, ついで冷水で洗い, そのまま水に浸して用時取出した.

毛糸-c; 尿素飽和溶液に浸して沸とう水浴中に 1 時間加熱し, そのまま放冷して用時取出した.

毛糸-d; 毛糸-b をしぼり, 水分を少なくしてから尿素飽和溶液に浸して毛糸-c と同様に処理した.

毛糸-e; アンモニアアルカリ性とした尿素飽和溶液に浸して 10 分間沸とう水浴中に加熱し, そのまま放冷し用時取出した.

2) 毛糸への色素吸着量の比較

蒸留水 20 ml, 希酢酸 5 ml (塩基性タール色素の場合は希アンモニア水 1 ml), および 0.1% 色素水溶液 0.2~1.0 ml をとり, 前項の毛糸の前処理, 毛糸-a から e までのおおの 10 本ずつランダムに抜取って投入し, 55°, 10 分加温染色した. 毛糸を水で洗い, 洗液を残液に合わせ, 希アンモニア水あるいは希酢酸で pH 6.9 または 4.0 付近に調整し, 相当する pH の緩衝液で 100 ml とした. この非吸着色素の濃度は, 自記分光光度計でその吸光度 A を測定した.

一方色素標準として, 蒸留水 20 ml, 希酢酸 5 ml (塩基性色素では希アンモニア水 1 ml) に, 吸光度 A を測定した場合に用いたと同じ量の色素水溶液を加えて, pH を 6.9 あるいは 4.0 付近に調整し, 相当する pH の緩衝液で 100 ml とし吸光度 B を測定した.

毛糸に吸着された色素量は B から A を差引き, 色素吸着率は (1) 式から算出した. また, 55°加温染色の代わ

$$\frac{(B-A) \times 100}{B} \dots \dots \dots (1)$$

りに煮沸するまで加熱した場合についても同様にを行った.

3) 毛糸吸着色素の溶出および回収率の比較

前項 2) にしたがって得られた染色毛糸を 10 ml の蒸留水中に入れ, 希アンモニア水 0.5 ml あるいは希酢酸 1 ml 加えて 55°, 5 分加温するか, あるいは煮沸溶出し, 冷後 pH を 6.9 あるいは 4.0 付近に調整し, 緩衝液で 100 ml とし吸光度 C を測定した.

毛糸からの色素溶出率は (2) 式, 色素回収率は (3) 式から算出した.

$$\frac{C \times 100}{(B-A)} \dots \dots \dots (2), \quad \frac{C \times 100}{B} \dots \dots \dots (3)$$

4) 食品中タール色素の回収効果

シロップ, コーヒードリンクなどの清涼飲料は水に溶解または希釈した液について, 固形食品はアンモニアアルカリ性アセトン水 (acetone: 水 = 2:1, v/v) で色素を抽出し, アセトンを蒸発除去した水溶液を一定量ずつ 2 つ用意し, 一方には毛糸-a を, 他方には毛糸-c を同じ本数ずつ投入し, 染色後色素を溶出し吸光度を比較した.

5) 尿素溶液を用いて毛糸から色素を溶出する場合

0.1% 色素水溶液 0.5~1.0 ml に水 20 ml, 希酢酸 3 ml を加え, 毛糸-c を少量加えて煮沸染色し, おおむね液中の色素が全部回収されるまで 2~3 回新たに毛糸-c を加えて染色操作を繰り返した. この毛糸を合わせて尿素飽和溶液 15 ml 中に投じ, アンモニアアルカリ性にして煮沸溶出した. 色素が十分に溶出されない場合は 2~3 回繰り返し溶出し, 溶出液を合わせ冷後, 中和し, リン酸緩衝液で 100 ml とし吸光度 D を測定した. 一方, はじめに色素を入れないで仮りの染色操作のみを行ない, リン酸緩衝液で 100 ml とする直前に, 上述のアンモニアアルカリ性尿素溶液で溶出した場合に用いた色素と同じ量の色素溶液を加えた後, 緩衝液で 100 ml とし, 吸光度 E を測定し色素標準とした. 色素回収率は (4) 式より算出した.

$$\frac{D \times 100}{E} \dots \dots \dots (4)$$

2. 実験結果

1) 吸着性

Table 1 に示したように色素の吸着力は加温染色の場合には, 毛糸-a に対して毛糸-b で 2.00 ± 0.65 倍, 毛糸-c で 1.97 ± 0.49 倍, 毛糸-d で 2.25 ± 0.77 倍および毛糸-e で 2.53 ± 1.11 倍といずれも吸着力の増強が認められた. この際, 毛糸-b と毛糸-c との間には差は認められなかったが, 毛糸-b と毛糸-d, e との間には有意の差 ($p < 0.01$) が認められたから, 尿素はアンモニアによる活性化とは異なった活性化をしている.

煮沸染色の場合には, 毛糸-a に対して, 毛糸-b で 1.29 ± 0.30 倍, 毛糸-c で 1.38 ± 0.32 倍, 毛糸-d で 1.35 ± 0.31 倍, および毛糸-e で 1.33 ± 0.36 倍といずれも 30% 位吸着力の増大効果が認められた. ことに, 毛糸-b に対して毛糸-c では phloxine で 61%, rose bengale で 53% の吸着率が増大した.

2) 溶出性と回収率

Table 1 に示したように, 55°加温法の場合, 溶出性に関しては, 毛糸-a に対して毛糸-b で 1.13 ± 0.31 倍, 毛糸-c で 1.32 ± 0.33 倍, 毛糸-d で 1.31 ± 0.38 倍および毛糸-e で 1.23 ± 0.44 倍といずれも未処理の毛糸-a によるものより溶出効果が上昇した. さらに, 毛糸-b

Table 1. Comparison of Adsorption, Elution and Recovery of Coal-tar Dyes by
Untreated, Ammonia-treated and Urea-treated Woollen Yarn

Dye name and ab- sorption max. of dye m μ	Treatment of woollen yarn and temperature	Adsorption ratio to woollen yarn-a	Elution ratio to woollen yarn-a	Recovery ratio to woollen yarn-a
Ponceau 3 R	b*1	2.28	1.17	2.66
	c*1	2.09	1.23	2.58
	d*1	2.90	1.21	3.52
	e*1	3.64	1.28	4.68
508 $\pm$ 0.5	b*2	1.04	1.18	1.24
	c*2	1.06	1.51	1.61
	d*2	1.09	1.50	1.62
	e*2	1.06	1.46	1.55
Ponceau R	b*1	1.71	1.16	1.98
	c*1	2.18	1.80	3.94
	d*1	2.31	1.97	4.55
	e*1	2.28	1.94	4.41
504 $\pm$ 1	b*2	1.00	1.22	1.22
	c*2	1.01	1.32	1.33
	d*2	1.02	1.39	1.41
	e*2	0.98	1.38	1.35
Amaranth	b*1	3.40	1.01	3.43
	c*1	2.66	1.28	3.40
	d*1	4.09	1.25	5.12
	e*1	4.67	1.16	5.44
526 $\pm$ 2	b*2	1.53	1.07	1.62
	c*2	1.48	1.43	2.13
	d*2	1.52	1.45	2.18
	e*2	1.59	1.40	2.23
New coccine	b*1	2.86	1.13	3.24
	c*1	2.42	1.38	3.34
	d*1	2.96	1.29	3.71
	e*1	3.10	1.37	4.26
512 $\pm$ 2	b*2	1.08	1.05	1.14
	c*2	1.08	1.27	1.37
	d*2	1.08	1.26	1.37
	e*2	1.07	1.28	1.37
Tartrazine	b*1	1.85	1.31	2.41
	c*1	1.80	1.54	2.78
	d*1	1.97	1.52	3.02
	e*1	2.00	1.56	3.13
430 $\pm$ 2	b*2	1.19	1.01	1.20
	c*2	1.18	1.21	1.42
	d*2	1.18	1.12	1.33
	e*2	1.13	1.23	1.39
Sunset yellow FCF	b*1	1.83	1.36	2.50
	c*1	1.76	1.95	3.55
	d*1	2.16	1.95	4.21
	e*1	2.62	2.03	5.33
485 $\pm$ 1	b*2	1.15	1.17	1.35
	c*2	1.10	1.49	1.64
	d*2	1.10	1.48	1.64
	e*2	1.10	1.50	1.69
Erythrosine B	b*1	1.30	0.95	1.24
	c*1	1.33	1.20	1.59
	d*1	1.57	1.03	1.62
	e*1	0.72	0.97	0.70
531 $\pm$ 1	b*2	1.00	1.21	1.21
	c*2	1.14	1.67	1.92
	d*2	1.07	1.66	1.78
	e*2	1.11	1.76	1.95

Table 1. Continued

Eosine	b*1	1.55	1.20	1.88
	c*1	1.46	1.46	2.14
	d*1	1.30	1.72	2.23
	e*1	1.14	1.38	1.55
521 $\pm$ 1	b*2	0.98	1.33	1.31
	c*2	1.02	1.73	1.77
	d*2	0.99	1.80	1.79
	e*2	0.97	1.72	1.65
Phloxine	b*1	0.85	0.92	0.78
	c*1	1.22	0.82	1.00
	d*1	1.39	0.90	1.25
	e*1	0.65	0.65	0.43
542 $\pm$ 0.5	b*2	1.10	1.32	1.46
	c*2	1.78	1.81	3.21
	d*2	1.59	1.81	2.88
	e*2	1.32	1.77	2.33
Rose bengale	b*1	1.42	0.71	1.01
	c*1	1.45	0.68	0.98
	d*1	1.15	0.70	0.81
	e*1	1.55	0.31	0.49
554 $\pm$ 0.5	b*2	1.23	1.53	1.88
	c*2	1.89	1.36	2.55
	d*2	1.15	1.51	1.75
	e*2	0.84	0.94	0.79
Acid red	b*1	1.98	1.15	2.29
	c*1	1.85	1.24	2.46
	d*1	1.88	1.17	2.20
	e*1	1.98	1.37	2.71
567 $\pm$ 0.5	b*2	1.63	1.13	1.84
	c*2	1.59	1.28	2.02
	d*2	1.65	1.20	1.92
	e*2	1.70	1.22	2.08
Rhodamine B	b*1	1.06	2.18	2.18
	c*1	1.56	1.84	2.87
	d*1	1.58	2.08	3.29
	e*1	1.83	2.82	3.33
557 $\pm$ 0.5	b*2	1.00	1.28	1.30
	c*2	1.40	1.32	1.85
	d*2	1.60	1.48	2.36
	e*2	1.78	1.52	2.71
Brilliant blue FCF	b*1	3.02	0.75	2.27
	c*1	2.66	1.03	2.76
	d*1	3.36	1.03	3.48
	e*1	4.09	0.97	3.96
635 $\pm$ 1	b*2	2.03	0.84	1.71
	c*2	1.98	1.35	2.68
	d*2	2.02	1.49	3.01
	e*2	2.09	1.39	2.91
Acid violet	b*1	2.57	0.82	2.11
	c*1	2.75	0.80	2.19
	d*1	2.51	0.81	2.03
	e*1	3.35	0.57	1.92
544 $\pm$ 1	b*2	1.32	0.95	1.25
	c*2	1.39	1.35	1.91
	d*2	1.34	1.34	1.80
	e*2	1.15	1.77	2.19
Guinea green B*3	b*1	1.81	1.06	1.93
	c*1	1.81	1.55	2.80
	d*1	1.81	1.11	2.00
	e*1	2.32	0.92	2.14

Table 1. Continued

622 ± 0.5	b*2	1.67	0.99	1.65
	c*2	1.68	1.36	2.29
	d*2	1.72	1.28	2.20
	e*2	1.84	1.49	2.75
Light green SF*3 yellowish	b*1	2.45	0.98	2.40
	c*1	2.13	1.17	2.50
	d*1	2.62	1.17	3.08
	e*1	3.23	1.17	3.80
639 ± 1	b*2	1.30	1.25	1.62
	c*2	1.26	1.63	2.06
	d*2	1.29	1.68	2.16
	e*2	1.30	1.74	2.26
Fast green FCF*2	b*1	1.99	1.05	2.10
	c*1	2.14	1.30	2.78
	d*1	2.27	1.20	2.72
	e*1	3.75	1.14	4.27
630 ± 0.5	b*2	1.88	1.12	2.11
	c*2	1.88	1.48	2.80
	d*2	1.92	1.40	2.69
	e*2	1.90	1.52	2.88
Indigo carmine	b*1	2.40	1.22	2.92
	c*1	2.77	1.34	3.72
	d*1	3.20	1.35	4.34
	e*1	3.45	1.34	4.62
617 ± 1	b*2	1.20	1.00	1.19
	c*2	1.14	1.09	1.24
	d*2	1.17	1.08	1.27
	e*2	1.14	1.05	1.20
Naphthol yellow S	b*1	1.55	1.36	2.11
	c*1	1.45	1.45	2.11
	d*1	1.64	1.45	2.38
	e*1	1.78	1.50	2.66
431 ± 1	b*2	1.12	1.05	1.18
	c*2	1.14	1.05	1.20
	d*2	1.10	1.06	1.17
	e*2	1.14	1.07	1.22

a; Woollen yarn was heated with distilled water for 1 hr. in a boiling water bath, as control.

b; Woollen yarn was incubated with 5% ammonia water at 80°C for 30 min.

c; Incubated in saturated urea solution for 1 hr. in a boiling water bath.

d; "b" treated, subsequently "c" treated.

e; incubated in ammonia-alkaline saturated urea solution for 10 min. in a boiling water bath.

*1; dyed and eluted at 55°C.

*2; dyed and eluted at 100°C.

*3; 0.2 M acetate buffer was used.

に対して毛糸-c および d では、おのおの平均1.17倍溶出がよく、 sunset yellow FCF ではおのおの 43%， brilliant blue FCF ではおのおの38%， ponceau R では55%および69%の増大効果があった。

煮沸染色では、毛糸-a に対して毛糸-b では1.14±0.16倍，毛糸-c では1.43±0.20倍，毛糸-d で1.42±0.22倍および毛糸-e では1.43±0.25倍と増大した。ことに、毛糸-c と e では溶出率がよく、97%以上を示した色素は、ponceau R, tartrazine, sunset yellow FCF, naphthol yellow S, 95~97%を示したものは new co-cine, 90~95%のものは ponceau 3 R, amaranth, 80~90%のものは、light green SF yellowish, brilliant

blue FCF, acid red などであった。

回収効果は、吸着と溶出効果の積で示されるが、55°加温法では毛糸-a に対して毛糸-b では2.18±0.69倍，毛糸-c では2.60±0.82倍，毛糸-d で2.92±1.14倍，毛糸-e では3.14±1.55倍であった。一方煮沸法では、毛糸-a に対して毛糸-b では1.45±0.28倍，毛糸-c では1.95±0.55倍，毛糸-d では1.91±0.53倍，毛糸-e では1.92±0.61倍であった。また毛糸-b に対しては、毛糸-c では1.34±0.26倍，毛糸-d では1.32±0.27倍，毛糸-e では1.33±0.35倍と平均32~34%回収量を増大することがわかった。

以上総合すると、塩基性色素である rhodamine B も

Table 2. Food Dyes Recovery Ratio with Urea-treated Woollen Yarn-c to Wollen Yarn-a

Foods	Food dye detected	Recovery ratio to woollen yarn-a
Syrup 1	acid red	3.1
2	brilliant blue FCF	5.0
3	acid violet	2.4
Coffee drink	amaranth	2.5
	brilliant blue FCF	2.9
	tartrazine	1.8
Prepared powder for soft drinks	tartrazine	3.2* ¹
	sunset yellow FCF	3.5
Prepared powder for soda drinks	tartrazine	2.3
	brilliant blue FCF	6.4
Frolet	acid red	4.3
Drained cherry	new coccine	3.6
Canned cherry	eosine	2.8
	phloxine	2.5* ¹
Unpolished ann 1	phloxine	9.3
2	phloxine	4.0
	acid violet	4.0* ¹

*¹ These values were over-estimated

含めて、ほとんどの色素が 55° 加温法の方が煮沸法より未処理毛糸-a に対する回収増大効果が大きであったが、phloxine と rose bengale は、これとは異なって煮沸法の方に増大効果がより多く認められ、加温法では効果がなかったか、あるいは毛糸-e では半減した。ただし色素回収量の絶対量はいずれも煮沸法の方が大きであった。

3) 食品中タール色素の回収効果の増大

Table 2 には、食品から抽出した色素の水溶液に毛糸

-a および毛糸-c を用いて回収した場合の毛糸-a に対する c の回収比を示した。前述の場合とは異なり、溶液中には糖、塩類などが混入していたが、やはり尿素処理毛糸によった方がすぐれている。ただし、tartrazine と sunset yellow FCF, eosine と phloxine というような組み合わせの例のように、可視吸収スペクトル範囲が大きく重複する場合は、一方の色素の回収比が過大評価されている。この組み合わせの例では tartrazine と

Tabl 3. Comparisons of Recoveries of Fccd[Dyes between Eluticns with Urea Solution and Ammonia-alkaline Water

Food dye	Ammonia-alkaline urea solution			Ammonia-alkaline water	
	λ max. m μ	Recovery %	() * ¹	λ max. m μ	Recovery %
Tartrazine	432 $\pm$ 2	98.3 $\pm$ 1.3	(5)	430 $\pm$ 2	82.2
Sunset yellow FCF	488 $\pm$ 2	96.2 $\pm$ 1.4	(4)	485 $\pm$ 1	78.1
Amaranth	532 $\pm$ 2	98.2 $\pm$ 1.0	(4)	526 $\pm$ 2	69.2
New coccine	514 $\pm$ 1	95.6 $\pm$ 0.9	(4)	512 $\pm$ 2	79.7
Brilliant blue FCF	635 $\pm$ 1	96.7 $\pm$ 2.0	(5)	635 $\pm$ 1	52.2
Acid violet	558 $\pm$ 1	88.6 $\pm$ 1.9	(3)	544 $\pm$ 1	41.9
Fast green FCF	625 $\pm$ 1	91.2 $\pm$ 1.7	(4)	630 $\pm$ 0.5	58.3* ²
Erythrosine B	532 $\pm$ 1	98.8 $\pm$ 2.3	(4)	531 $\pm$ 1	47.4
Phloxine	546 $\pm$ 1	91.0 $\pm$ 0.7	(4)	542 $\pm$ 0.5	50.2
Rose bengale	556 $\pm$ 1	82.9 $\pm$ 2.0	(4)	554 $\pm$ 0.5	59.9
Acid red	568 $\pm$ 1	87.4 $\pm$ 1.7	(4)	567 $\pm$ 0.5	76.1
Indigo carmine	618 $\pm$ 1	91.0 $\pm$ 3.7	(4)	617 $\pm$ 1	78.4

*¹; number of repeated measurements*²; 0.2 M acetate buffer was used

phloxine がそうである (Table 2 の * 印).

4) 尿素溶液によるタール色素の溶出

実験 5) の結果を Table 3 に示した. この場合, 尿素溶液で毛糸を煮沸溶出すると, 可視吸収スペクトルを測定した場合に, 尿素が共存しない場合に比較して, 各色素の最大吸収波長が fast green FCF を除いて 1~15 m μ 長波長側に移動したから, 色素標準液中に毛糸からの尿素溶液による抽出物を加えて, 波長のずれを補正することによりその誤差を相殺した. 右側の欄には参考のためアンモニア処理毛糸-b を用いて染色し, アンモニアアルカリ性の水で煮沸溶出した場合の回収率を示した. いずれも尿素溶液で溶出した方が定量的に近い回収率を示した.

3. 考 察

尿素が水溶性タンパクの高次構造 (水素結合によって作られた構造) の変性剤であることは40年以前³⁾ から知られている. 一般的には水溶性タンパクの構造の研究に用いられることが多いが, 羊毛のようなケラチンタンパクに応用された例はそれほど多くない. Rogers⁴⁾ は wool root を 8 M 尿素溶液を用いて prokeratin を抽出し, 等電点沈殿, 電気泳動などにより精製分画して分子量約10万の可溶性タンパクを得た. Alexander⁵⁾ らは, 羊毛を per acetic acid を用いて酸化する際に尿素を共存させて反応を促進し, keratin の酸化誘導体である α -, β -, γ -keratose を得たと報告している. その中で羊毛は濃い尿素溶液にはその一部が可溶化すると述べている. Gillespie⁶⁾ は羊毛中の-SH 基を iodoacetic acid でアルキル化し, pH を11に保って thioglycolate-urea を作用させ, 硫黄含量の多いタンパクと少ないタンパクを抽出したと述べている.

これらの実験において尿素の役割は, 尿素が羊毛繊維内のケラチン分子間どうしの水素結合を切り, 尿素とケラチン分子とが水素結合を形成することによって繊維の間隔を広げるので, peracetic acid, iodoacetic acid および thioglycolate などの反応を容易にすることにある. 著者らの行なった実験もこのタンパク変性効果を利用しようとしたものである. このように尿素変性によってアンモニア水では洗浄できなかった羊毛繊維内部の洗浄が可能となった. しかし, 尿素飽和溶液の液性はほぼ中性であって, アンモニアのようなアルカリによるケラチン分子のアミノ基末端の強力な活性化は行なわれない. したがって, アンモニアによる活性化は, 羊毛繊維の表面に活性基が高密度に存在するのに対して, 尿素によるそれでは, 羊毛繊維内部にまで比較的広く活性基が分散し, 尿素処理の時点ではまだ強いアルカリ処理による活性化は行なわれていないので, 一たん毛糸と結合した色素は, 尿素より強いアルカリで処理すれば, 色素の溶離は容易になる. このことが色素回収効果を増大させた第一の要因と思われる.

尿素処理毛糸の応用性について, Table 2 に示したように, 実際に食品に適用したがよい回収率を示した. さらに, つづくペーパークロマトグラフィーにおいて *R_f* 値にはとくに異常を示さなかった. ことに検体中の色素量が少ないときに有効であり, 未処理毛糸の場合のように回収される色素の種類と量における選択性はかなり緩和されるので, 食品中の色素の配合をそのままに近い状態で回収できる. また, 色素の吸着, 溶出に要する時間が短縮でき, tartrazine, sunset yellow FCF などにおいてその傾向が顕著であった. 尿素溶液で溶出した場合は, ほぼ定量的に回収されるので, 単色あるいは可視吸収スペクトルの最大吸収および吸収の肩の部分が大幅に重複しない色素の混色であれば, 直接定量へ応用できるものと思われるが, 詳しくは検討中である.

尿素処理の欠点としては, 天然色素を未処理の毛糸による場合よりいくぶん多く回収する傾向がある.

なお, この実験中色素の吸着, 溶出, 回収比については, 使用した毛糸量のバラツキによる実験誤差が見込まれる. すなわち, 母集団より毛糸10本ずつランダムに抽出して1つのグループとした場合は, 平均 36.1 mg で標準偏差1.62 (測定回数; 17) であったから, 上記の実験誤差としての比の値がバラツキ範囲は 0.89~1.12 ($p < 0.01$) と推定され, 1.12以上を有効な増大作用があったものとして考察した.

4. 結 語

水溶性タール色素の回収に際して, 尿素飽和溶液中に沸とう水浴中1時間加熱処理した毛糸を用いると, 未処理の毛糸に比較して1~4倍回収量がよく, アンモニア洗浄した毛糸を用いた場合と比較すると, 実験した19種のタール色素について平均回収量増大率は32%に昇り, さらに染色ならびに溶出時間を短縮できることがわかった. 実際に, 食品中タール色素回収に応用したところよい回収率を示し, つづくペーパークロマトグラフィーによる同定にも異常を認めなかったから実用化できるものと思われる. また染色された毛糸を尿素飽和溶液で溶出した場合には, 食品添加物としてのタール色素12種について82.9~98.8%の回収率が得られたので, 毛糸を用いたタール色素定量化への手がかりを得た.

文 献

- 1) 日本薬学会編 “衛生試験法注解” 249 (1965), 金原出版.
- 2) 厚生省編纂 “衛生検査指針 III—着色料検査法” 6 (1963).
- 3) 水島三一郎, 赤堀四郎編集: “蛋白質化学2” 初版 p. 548 (1966), 共立出版.
- 4) Rogers, G. E.: Ann. N. Y. Acad. Sci. **83**, 408 (1959).
- 5) Alexander, P., Earland, C.: Nature **166**, 396 (1950).
- 6) Gillespie, J. M.; Australian J. Biol. Sci. **17**, 282 (1964).