

(R),茹でたもの(B:水温100°C,10min加熱),揚げたもの(F:油温170°C,3min加熱)からカロチノイドを抽出し, β -カロチン及びその熱異性化物の分離,定量を行った。Rに比べ,Bでカロチノイドの抽出がよく行われた。これは,充分に加熱を行うことにより,組織からのカロチノイドの抽出が容易になったためと考えられた。Fでは表面温度がやや高くなるため,熱異性体が出現し,13-cis- β -カロチンの異性化度は8.3%,Bでは3.9%であった。しかし,このような日常的な加熱処理による損失割合は高いものではないと判断された。

3) 摂取したにんじんは口腔内で磨砕を受けた後,胃液酸性下に数時間されされる。そこでの異性化を検討するため,塩酸酸性ペプシン溶液を用い,モデル実験を行った。酸処理によって,組織からのカロチノイド抽出は容易になった。また,懸念された異性体の生成については,その出現率が高まることはなかった。

4) 身長160cm,体重50kg,28歳の健康な女子について代謝実験を行った。約2000kcalの,ビタミンA及びカロチノイドのいずれも含まない食事(A欠食)を3日間摂取し,4日目に生にんじん(R)100gを摂取した。茹でたもの(B),揚げたもの(F)についても同様に,3日おきに連続して摂取した。基本となるA欠食について,水分含量及びカロチノイド分析を行った。一日に摂取した食事の重量は1730g, β -カロチン含量は約240 μ gであった。食事中からは, β -カロチンの立体異性体は検出されなかった。期間中,糞は全て採取し,アセトン-ヘキサン(8:2, v/v)混液を用いてカロチノイドの抽出を行った後,順相系のHPLCシステムにより β -カロチン及びその立体異性体の分離,定量を行った。同時に,水分含量も測定した。糞固形物中の β -カロチン濃度は,R,B,Fいずれの場合にもにんじん摂取後48~60時間に最高値を示し, β -カロチン排泄の様子ははっきりと観察された。実験期間中に採取した糞中 β -カロチン量は,R摂取後におよそ1600 μ g,Bでは900 μ g,Fでは1100 μ gであり, β -カロチンのみの出納をみるならば,これは,にんじんからの抽出の難易と対応していた。 β -カロチンの異性体はほとんど検出されなかった。糞中カロチノイドの抽出液は,その定量結果にもかかわらず,にんじんからのそれよりも赤みが強く,分光光度計による波長スキャンから,リコピンであることが確認された。また,HPLC逆相システムからは,鎖状構造の開裂によって生じると思われる β -アポ-8'-カロテナールは,ほとんど存在しなかった。

リコピンは β -カロチンの両端のイオノン環が,1-6の位置で開環した構造を持つ。これまでの研究では, β -カロチンの異性化は,鎖状構造の二重結合のcis-trans異性に視点がおかれてきたし,また,体内でも鎖状構造の開裂が問題とされてきた。しかし,今回の実験から, β -カロチンのcis-transの異性体は,日常的な調理操作によって容易に生じるものではないことが明らかとなった。また,体内では,環状構造に開環が起こることが示唆された。しかもこの開環は,抽出操作における組織の物理的破壊や,塩酸酸性下といった化学的処理によっても出現することはなかったため,小腸における酵素的破壊,あるいは,大腸における微生物の作用によるものと推察された。

今後は, β -カロチン開環の構造を明らかにするため, β -カロチン標品を摂取した後の糞中カロチノイドの検討と,併せて血中カロチノイドの分析を行っていくことが必要と考える。

氏名・(本籍) つの だ ゆ み こ (神奈川) 角 田 由 美 子 (神奈川)
学位の種類 学術博士
学位の番号 甲第2号
学位授与の日付 平成4年3月5日
学位授与の要件 本学学位規則第5条第1項該当者
論文審査委員 主査 昭和女子大学教授 豊田春和
副査 昭和女子大学教授 福場博保
副査 昭和女子大学教授 岡村 浩
副査 昭和女子大学教授 谷村顕雄
副査 東京農工大学教授 上原孝吉

グルタルアルデヒド処理革の機能特性に関する研究

論文要旨

近年、日本経済の進展に伴い皮革の消費量は著しく増大してきている。一方、消費者ニーズの多様化により皮革は天然物としての感触や機能性を基本として、ドレープ性、柔軟性の改善、軽量化等が求められている。これらはクロム鞣し単一では満たすことが出来ず、他の鞣剤との併用および複合化が行われている。革の柔軟性付与には古くよりホルムアルデヒドが使用されているが、革や毛皮に残存するホルムアルデヒドによる、アレルギー性皮膚炎がしばしば問題となり、その代替品としてジアルデヒドであるグルタルアルデヒドの有効性が検討されている。

本研究においてはグルタルアルデヒドの皮革の機能特性におよぼす影響を(1)コラーゲンとの反応機構、(2)皮革の材料特性および(3)縫製特性におよぼす影響の3点により比較検討した。

1. コラーゲンとアルデヒド類の反応

ホルムアルデヒドとグルタルアルデヒドの反応機構の差異を比較するとともに、最近問題となっている毛皮および革中の遊離ホルムアルデヒドの除去につき検討を加えた。

(1) ホルムアルデヒドおよびグルタルアルデヒド溶液による浸漬pHの差異によるコラーゲン繊維へのアルデヒド吸着量、 ΔT_D および溶脱コラーゲン量の変化を検討した結果、ホルムアルデヒド処理の場合、pH6付近より希アルカリ性の架橋結合が形成される。グルタルアルデヒド処理では、弱酸性側、すなわちpH3より徐々に架橋結合が形成され、前者に比較して架橋形成の範囲が広い。

(2) 各種アルデヒドをコラーゲン繊維に対する鞣し効果を比較するため、アルデヒドをアセトン・水の等容混液で浸漬処理した後、溶脱コラーゲン量および T_D を測定した。この結果、ホルムアルデヒドの鞣し効果が最もすぐれ、次いでグルタルアルデヒドが効果的であった。

(3) メチルエステル化コラーゲン繊維および脱アミノ化コラーゲン繊維のホルムアルデヒドおよびグルタルアルデヒドの吸着量を比較した。いずれも側鎖のアミノ基を化学修飾した脱アミノ化コラーゲン繊維では、その吸着量が著しく減少し、この化学修飾の吸着への関与が認められた。メチルエステル化コラーゲン繊維に対する両アルデヒドの吸着状況は著しく異なっていた。

(4) コラーゲン繊維、ホルムアルデヒド処理コラーゲン繊維およびグルタルアルデヒド処理コラーゲン繊維のアミノ酸組成を測定した。ホルムアルデヒド処理はコラーゲン繊維は6N塩酸でホルムアルデヒドとの結合が破壊される結果、アミノ酸組成はコラーゲン繊維と著しい差異は見出されなかった。グルタルアルデヒド処理コラーゲン繊維はセリン、イソロイシン、オキシリジン、リジン、およびヒスチジン等の減少が大きく、これらのアミノ酸残基は役割が注目される。

(5) アルデヒド処理コラーゲン繊維を蒸留水を使用し、抽出温度40°C、6時間で抽出されるアルデヒド溶出量は、ほぼ平衡に達し以降大きな変化は認められない。したがって、明確な遊離型アルデヒドを分離定量することは不可能である。溶出ホルムアルデヒド量の全アルデヒド量に対する比は、浸漬処理pHにより異なり、希アルカリ側で小さくなる。また、グルタルアルデヒドの溶出比は非常に小さく、架橋結合の形式がホルムアルデヒドと異なることを示すものと考えられた。

(6) ホルムアルデヒド処理コラーゲン繊維およびホルムアルデヒド処理兎毛からホルムアルデヒドの除去は酸性亜硫酸ナトリウムが効果的であった。再鞣処理クロム・コラーゲン繊維を酸性亜硫酸ナトリウム溶液で処理することにより、ホルムアルデヒド抽出量を低減することができる。しかし、省令34の基準75 μ g/gを上回るものもあり、ホルムアルデヒドを多量に含有する再鞣剤の使用は不適当と考えられた。

2. 皮革の材料特性におよぼすグルタルアルデヒドの影響

コラーゲン繊維の吸湿性および吸水性におよぼす鞣し剤、特にグルタルアルデヒド処理の効果を検討し、さらに耐汗性についての基礎的な知見を得た。

(1) コラーゲン繊維をグルタルアルデヒドで処理し、その吸湿度および吸湿度の変化を検討した。その結果、グルタルアルデヒドの吸着量が高いほど吸湿度および吸湿度は減少するが、植物タンニンおよびクロム鞣剤よりその減少の程度は少なかった。また、特に吸湿度に対する影響は少なかった。

(2) コラーゲン繊維をグルタルアルデヒド(浸漬pH7.2)で処理したグルタルアルデヒド処理コラーゲン繊維(82.4mg/g)を調整した。塩基性硫酸クロム1%(Cr_2O_3)溶液でpH3.6,4.2でクロム再鞣処理を行い,その吸湿度および吸水度を測定した。この結果,吸湿度および吸水度はクロム吸着量が増加するにしたがって減少する。この場合吸水度への影響が吸湿度よりも著しかった。

(3) コラーゲン繊維を塩基性硫酸クロム溶液(浸漬pH3.4)で処理し,クロム・コラーゲン繊維(皮質分に対し Cr_2O_3 として3.64%)を調整した。各種再鞣剤を用いてクロム・コラーゲン繊維の再鞣処理を行い,その吸湿度および吸水度を測定した。この結果,グルタルアルデヒドによる再鞣処理は,クロム・コラーゲン繊維の吸湿度を増加させる傾向が認められた。

(4) グルタルアルデヒド処理により耐汗性は改善されることが明らかとなった。グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革はクロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理革よりも汗液16回繰り返し処理後も固着成分が多く, T_D の低下も少なく耐汗性に有効である。

(5) クロム鞣し革よりも再鞣処理を行うことにより,耐汗性が改良されることが認められ,コラーゲン繊維側鎖の塩基性基をグルタルアルデヒド,酸性基をクロム鎖塩で封鎖することにより耐汗性は改善されることが明らかとなった。

3. 皮革の縫製特性におよぼすグルタルアルデヒドの影響

鞣し方法および加脂量等,特にグルタルアルデヒドを使用した場合の皮革の製造方法が縫製特性におよぼす影響について検討した。

(1) グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革は機械的強度はフルクロム鞣し革には劣るが,柔軟性は優れている。

(2) 試料革に適した糸の太さ,針目数等の縫製条件はグルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し,加脂剤5%および10%の革はポリエステルフィラメント糸#50に針目数9針/3cm,12針/3cmが適している。すなわち豚革の標準的な縫製条件で縫製可能であった。

(3) ミシン針の革への貫通力は,グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し,加脂剤5%の革が最も小さく良好であった。

(4) KESによる風合いの測定を行った結果,基本風合い値のこしは,フルクロム鞣し革が最も強かった。ぬめりはグルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し>フルクロム・鞣製間加脂>フルクロム鞣しの順となり,グルタルアルデヒド処理したものが優れていた。ふくらみはグルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革が良好であり,フルクロム鞣しが劣っていた。総合風合い値 $T \cdot H \cdot V$ はグルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し>フルクロム・鞣製間加脂>フルクロム鞣しの順となり,グルタルアルデヒド処理による風合いの向上が認められた。

以上の検討により,グルタルアルデヒドはコラーゲン繊維との吸着が強固であり,遊離されるアルデヒドはほとんど認められず,鞣し効果も優れていた。この処理により吸湿性はクロム・コラーゲン繊維に比べて増加し,吸水性は低下の効果が認められ,耐汗性の改善,風合いの向上,そして縫製も十分可能であることが明らかとなった。グルタルアルデヒド処理は衣料用革,手袋用革等ソフト革の調整に極めて有効な方法であると考えられた。