

[1]

氏 名(本籍) 杉山 理香 (静岡県)
 学 位 博士 (学術)
 学位記号番号 博乙第14号
 学位授与年月日 平成11年9月30日
 学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当
 論 文 題 目 **ジアルデヒドデキストリンの鞣皮性に関する研究**

論文審査委員 (主査) 教授 岡村 浩
 教授 大沢 眞澄
 教授 中島 利誠
 教授 福場 博保
 東京農工大学 教授 上原 孝吉

最近、工業先進国における製革工業では、地球環境の保全と労働衛生の面から、「クリーンな製革技術」が重要視されている。したがって、従来のクロム鞣剤に代わる非クロム系鞣剤の開発が、世界的な課題の一つになっている。ジアルデヒドデンプンも非クロム系鞣剤として検討されているが、殆ど実用化されていないのが現状である。

本研究においては、デンプンの加水分解物であるデキストリンを原材料とし、ジアルデヒドデンプンの欠点である皮組織への浸透を改良すべく、メタ過ヨウ素酸酸化によるジアルデヒドデキストリンを調製し、鞣皮性及びその調製条件等を検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

1) 多糖類であるデンプン及びデキストリンの過ヨウ素酸酸化で調製した、ジアルデヒドデンプン及びジアルデヒドデキストリンの鞣皮性を、アルデヒド鞣剤として一般的に使われているホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドと比較し、これらの特性を検討した。ジアルデヒドデンプン及びジアルデヒドデキストリンの調製条件について反応温度、反応時間、メタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度の3要因の3水準で検討した結果、酸化反応の際の過ヨウ素酸塩の濃度が与える影響が最も大きく要因の交互作用による大きな影響は認められなかった。赤外吸収スペクトルによって、ジアルデヒド化試料は、 1730cm^{-1} のアルデヒド基に由来する吸収など、アルデヒド基の導入が確認された。鞣皮性は、熱収縮温度(Ts)の測定の結果から、ホルムアルデヒド>グルタルアルデヒド>ジアルデヒドデキストリン \geq ジアルデヒドデンプンとなった。ジアルデヒドデンプンによる処理は試料皮片の厚さにより、熱収縮温度(Ts)にpH9では 10°C 以上の差が認められ、試料皮片の厚さが厚いものは熱収縮温度が低かった。また、厚みのある試料皮片を使用し熱変性温度(Td)を測定したところ、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド及びジアルデヒドデキストリンは単一の吸熱ピークが得られたが、ジアルデヒドデンプンは2ヶ所に吸熱ピークが存在し、皮内部では十分な架橋が形成されていないことが認められた。すなわちジアルデヒド

デンプンの皮組織への浸透が遅いことを示していることを明かにした。

2) 酸化剤である過ヨウ素酸ナトリウムの添加量を、デキストリンとメタ過ヨウ素酸ナトリウムのモル比を 1 : 0.125 から 1 : 1 に変化することにより、5 種類の酸化度 (アルデヒド基含有量) の異なるジアルデヒドデキストリンを調製し、その酸化度、分子量及び鞣皮性を検討した。調製したジアルデヒドデキストリンのHPLCによる分子量分布の測定から、酸化度が高いジアルデヒドデキストリンは低分子量化が起っていることを確認した。また、ジアルデヒドデキストリンの紫外吸収スペクトルの測定結果から240nmにおける特定吸収が酸化度とともに大きくなること、赤外吸収スペクトルの測定結果からも、アルデヒド基の導入が酸化度とともに大きくなることを認めた。また、デキストリンの過ヨウ素酸酸化における反応時間の影響について、反応時間30分から反応時間24時間で検討した結果、反応の初期段階の酸化度の上昇が認められ、反応時間が長くなるのに伴って、低分子量化が生ずるものと考えられた。鞣皮性は酸化度が高いジアルデヒドデキストリンほど良好で、特に浸漬pHが低いpH 6では、酸化度による鞣皮性の差異が顕著で、高酸化度ジアルデヒドデキストリンと低酸化度ジアルデヒドデキストリンでは、熱変性温度 (Td) の差が10℃以上であった。この結果、酸化度が高いジアルデヒドデキストリンが鞣皮性という点では望ましいものと考えられた。

3) 馬鈴薯デンプン、馬鈴薯デンプンより調製されたアミロース及びアミロペクチン、デキストリンのメタ過ヨウ素酸ナトリウムによるジアルデヒド化試料についてその性状を検討した。その結果、酸化度はいずれの試料についても、高酸化度の反応条件 (デキストリンとメタ過ヨウ素酸ナトリウムの反応温度15℃、モル比を 1 : 1 で、反応時間24時間) で調製すると、80%以上の高酸化度のジアルデヒド化試料が得られた。いずれの試料についても、赤外吸収スペクトルにおける 1730cm^{-1} のアルデヒド基に由来する吸収や、紫外吸収スペクトルにおける240nmの特定吸収の結果から、全ての試料にアルデヒド基の導入が推察された。鞣皮性は全てのジアルデヒド化試料について認められたが、特にジアルデヒドデキストリンの熱変性温度 (Td) が最も高く、鞣皮性は良好であった。また、アルコールに対する溶解性を利用し、デキストリンを分子量の異なると考えられる4種類に分別した結果、本実験に使用したデキストリンの8割にあたる部分が、比較的分子量の大きな組成のものであった。これらの分別されたデキストリンを高酸化度 (デキストリンとメタ過ヨウ素酸ナトリウムの反応温度15℃、モル比を 1 : 1、反応時間24時間) 及び低酸化度 (デキストリンとメタ過ヨウ素酸ナトリウムの反応温度15℃、モル比を 1 : 0.25、反応時間5時間) とした際の過ヨウ素酸酸化では同一の反応条件では、分子量の小さいデキストリンは酸化反応が進みやすく、収率も低かった。すなわち、メタ過ヨウ素酸酸化によって酸化度が高くなると、主鎖の切断が副反応としておこり、低分子量化および収率の減少が認められた。したがってジアルデヒドデキストリンの鞣剤としての利用を考慮した場合には工業的な製造の点からも、出発物質のデキストリンの加水分解度の調整が必要であった。

4) ジアルデヒドデキストリンの反応機構について、反応条件を変えて、高酸化度ジアルデヒドデキストリン：酸化度87.5%、及び低酸化度ジアルデヒドデキストリン：酸化度

27.4%を調製して、鞣皮性及びその反応機構について検討した。その結果、ジアルデヒドデキストリンなどのアルデヒド類と混合アミノ酸や皮粉との処理によって、ジアルデヒドデキストリンが皮と反応する部位は、グルタルアルデヒドと同様に、 ϵ -アミノ基であろうと推察した。しかし、処理pHが弱アルカリ性以上の塩基性領域では、グリオキザール同様にグアニジル基とも反応することが明らかとなった。更に、ジアルデヒドデキストリンで皮粉を処理し、その前後のろ液の分子量分布の結果から、皮粉に吸着・反応する成分は、比較的分子量領域であろうと推察した。

5) ジアルデヒドデキストリンを酸化し調製した二官能デキストリン化合物による前処理が、皮粉のクロム吸着量に及ぼす影響について検討した。また、分子中にアルデヒド基とカルボキシル基を持つ、グリオキシル酸及びグルクロン酸で前処理した皮粉のクロム吸着量について検討した。その結果、グリオキシル酸及びグルクロン酸は、皮粉に対して吸着はするが鞣し作用は認められなかった。しかしグリオキシル酸及びグルクロン酸の皮粉前処理により、皮粉に遊離のカルボキシル基が付加され、未処理皮粉に比較して処理皮粉ではクロム吸着量の増加が認められた。さらに、高酸化度あるいは低酸化度ジアルデヒドデキストリンを亜塩素酸ナトリウムにより酸化し、アルデヒド基の一部をカルボキシル基に変化させ調製した、二官能デキストリン化合物で皮粉を前処理した結果、かなりの量の二官能デキストリン化合物が吸着された。その吸着量が多いと、クロムの吸着量が増加した。このようなクロムの吸尽効果は、クロム排液中のクロム含有量の削減に効果があるものと考えられた。

以上の検討によりデンプンの加水分解物であるデキストリンを原材料とし、ジアルデヒドデンプンの欠点である皮組織への浸透を改良すべく、メタ過ヨウ素酸酸化によるジアルデヒドデキストリンを調製し、鞣皮性を検討した結果、ジアルデヒドデキストリンはジアルデヒドデンプンと比較し、皮組織への浸透が早くジアルデヒドデキストリンが鞣剤として使用可能であることを明らかにした。高酸化度ジアルデヒドデキストリンは低酸化度ジアルデヒドデキストリンと比較して、分子量が小さく鞣皮性は大きかった。また、ジアルデヒドデキストリンと比較して、分子量が小さく鞣皮性は大きかった。また、ジアルデヒドデキストリンの鞣剤としての利用を考慮した場合には出発物質のデキストリンの加水分解度の調整が必要であると考えられた。ジアルデヒドデキストリンと皮との反応機構について検討した結果、ジアルデヒドデキストリンが皮と反応する部位は ϵ -アミノ基であり、塩基性領域ではグアニジル基とも反応することを推察した。更に、ジアルデヒドデキストリンを亜塩素酸ナトリウムにより酸化し調整した、二官能デキストリン化合物で皮粉を前処理することにより、クロム吸着量の増加が認められ、クロム排液中のクロム含有量を削減する可能性があることを明らかにした。