

紫外線照射された 天然繊維中に生じた ラジカルのESR研究

曾我部國久*1・金山良子*2・坂本一光*1

An ESR study of radicals produced
in UV-irradiated natural fibers.
Kunihisa SOGABE, Ryoko KANAYAMA and Ikko SAKAMOTO

Abstract

The same radical, $g=2.0046$, was detected in UV-irradiated natural fibers, spider's strings or silk, originating in their peptide structures. Their fibers structure are respectively different, but they seem to have the same structure damaged by UV-irradiation.

In the case of UV-irradiated silk, radicals produced in raw silk were very strong, but deduced by alkaline treatment with 0.01 mol/l NaOH for 1 hr.. Otherwise, radicals for silk strings were increased by alkaline treatment under the same condition. This fact seems to suggest an adequate alkaline treatment protects natural fibers as silk against UV-irradiation.

1. 緒言

近年、高分子科学、特に化学繊維の開発が目覚ましくその用途は被服材料をはじめ、飛行機の胴体、ロープやシートなどの産業用材料からラケットやゴルフクラブなどのレジャー用品や健康食品にいたる衣・食・住すべての分野に広がっている¹⁾。

繊維は、天然繊維と化学繊維に大別され、化学繊維は天然の分子または人工の分子から人工的に合成される繊維を指し、繊維分子を生成させる方法によって再生、半合成、合成繊維とさらに細分化される。天然繊維は自然界から採取される繊維で、植物から採取される植物繊維と動物から採取される動物繊維の2つ分けられる²⁾。

綿や麻などの植物繊維は、セルロースを主成分とし、 β -グルコースが脱水結合 (β -グルコシド結合) した鎖状構造をしている。一方、毛髪、絹や羊毛、蜘蛛の糸等の動物繊維は、十数種のアミノ酸がペプチド結合によって連なったポリペプチド構造をとる³⁾ことが知られている。

一方、化学繊維に比べて天然繊維の「劣化・退色」⁴⁾が大きな欠点であると言われている。繊維の劣化や退色の

原因の解明は、繊維を合理的かつ有効に利用する上で非常に重要であるが殆ど研究報告がなされていない。その原因として、繊維の劣化や退色の際の繊維内部の分子構造変化に対する直接的な観察の困難性が挙げられる。

筆者らは、ESRによってX線や紫外線照射された有機化合物中に生じるラジカルの検出を行い、有機化合物の構造変化に関する報告⁵⁾をしてきている。これらの結果を基に、化学的処理や紫外線照射等によって天然繊維に人工的に生じたラジカル種の同定と構造変化を容易に解明することが可能である。したがって、紫外線照射やアルカリ処理をした蜘蛛の糸、生糸や羊毛などの天然繊維中に生じたラジカルの挙動を通して、天然繊維の劣化や退色のメカニズムと繊維内の分子構造の変化に関する知見を得たので今回ここに報告する。

2. 実験

代表的な天然繊維として、国産 (島根県鹿足郡日原町産) の生糸と、タイ産 (チェンマイ) の生糸、絹糸を用いた。生糸、絹糸は未処理のものと水酸化ナトリウム水

*1 島根大学教育学部理科学研究室 *2 島根県立隠岐高等学校

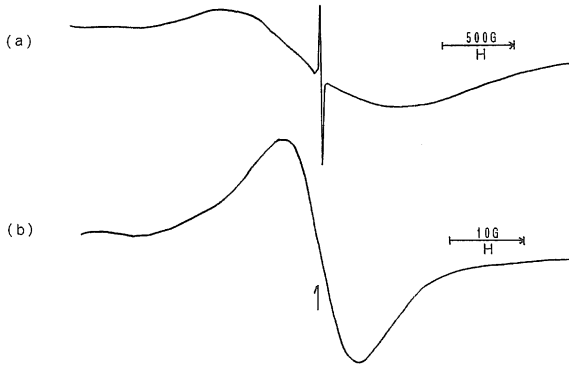


図1 紫外線照射によって蜘蛛の糸に生じたラジカルのE S Rスペクトル

溶液で1~20時間アルカリ処理を行った後、洗浄、室温乾燥させたものを使用した。

蜘蛛の糸は、主としてジョロウグモの縦糸を試料とした。蜘蛛の糸はアルカリに溶解し易くアルカリ処理を行わないまま使用した。

紫外線照射は、約6 mgの試料を内径5 mmの石英試料管に入れ、室温で低圧水銀灯(253.7 nmが約9割、残りが184.9 nmの光を含む)から直接約70分間照射した。

E S Rスペクトルの測定は、室温で、照射後、任意の時間のもとで行った。

3. 結果と考察

採取後の蜘蛛の糸には顕著なラジカルの存在は見られなかったが、紫外線照射によって図1に示される g 値、 $g = 2.0046$ のシャープなE S Rスペクトルが得られた。大崎の報告にある g 値、 $g = 2.007^9$ と大きく異なっているが、プロピレン尿素や無水グリシン等の窒素核中心のラジカルの g 値、 $g = 2.004 \sim 2.007^{10}$ と一致することから、蜘蛛の糸中に生じたラジカル種は、蜘蛛の糸を構成する蛋白質中のペプチド結合が紫外線照射によって結合破壊されたものと推測される。またラジカル種の g 値から、蜘蛛の繊維中のペプチド骨格は、無水グリシンに近い構造をもつものと推測される。

蜘蛛の糸のペプチド骨格と生糸、羊毛などの動物繊維

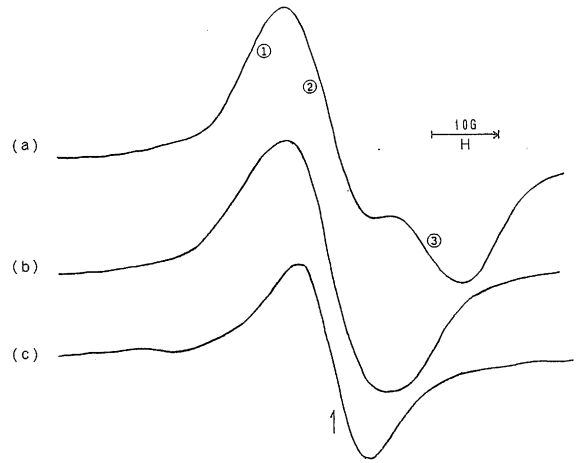


図2 紫外線照射によって動物繊維中に生じたラジカルのE S Rスペクトル
(a) 生糸 (b) 羊毛 (c) 蜘蛛の糸

ペプチド骨格を比較するため、生糸、羊毛についても同様な実験を行った。

生糸、羊毛から得られたラジカルのE S Rスペクトルをそれぞれ図2(a)と(b)に示す。生糸に起因するスペクトルは、蜘蛛の糸に起因するスペクトルに比べ非常に複雑

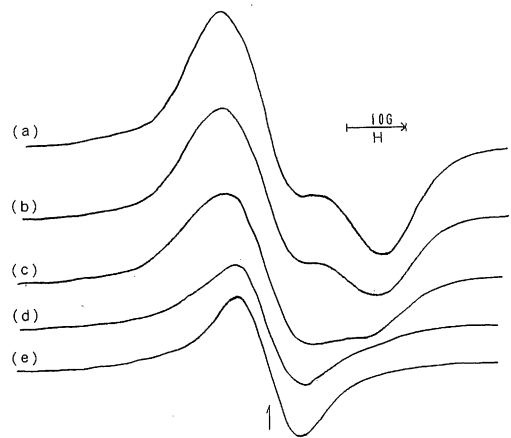


図3 紫外線照射された生糸中に生じたラジカルのE S Rスペクトル
(a) 照射直後 (b) 約3時間後 (c) 1日後
(d) 2日後 (e) 3日後

なパターンを示し、マイクロ波の吸収の違いから3種のラジカルの存在が確認できた。

この内、中央の1つのラジカル種は、両端の2つのラジカル種に比べ、強い吸収であった。そして、羊毛に起因するスペクトルにも同様な3種類のラジカルの存在が認められた。

生糸と羊毛に生成した3つのラジカルのg値は、無水グリシンから生じるラジカルのg値に非常に近い値を示した。その内2つは、図1に見られなかったラジカルであったため、羊毛、生糸独自に起因しているものと思われるが、図3に見られるように、この2つのラジカルは時間と共に著しい消失が見られた。最後に残ったラジカルのESRパラメーターは、蜘蛛の糸に生成したラジカルの値と等しく $g=2.0046$ 、線幅10.0Gであった。

同様な変化は羊毛にも起きた。

このようなラジカル種の生成が動物繊維独特の構造に起因している事を確認するため、植物繊維の木綿について比較実験を行った。非常にブロードなスペクトルが得られた。動物繊維中に生じたラジカル種は数週間安定していたが、この木綿中に生じたラジカルは紫外線照射後1週間足らずで殆ど消失してしまった。

動物繊維のラジカル種と植物繊維の木綿のラジカル種とは異なる性質を有することが判った。また、木綿中に生じたラジカルの解析の結果、g値は2.0033、線幅は約18Gから、このラジカル種は炭素中心のラジカルと同定され、動物繊維中に生じた3つのラジカル種は動物繊維特有のラジカルであるといえる。

紫外線照射された天然繊維中に生じたラジカルのg値

表1 天然繊維中に生じたラジカルのESRパラメーター

繊維	g 値			線 幅 (Gauss)		
	①	②	③	①	②	③
蜘蛛の糸	-	2.0046	-	-	10.0	-
羊 毛	2.0050*	2.0046	1.9967*	/	10.0	/
絹 糸	2.0058*	2.0046	1.9990	/	10.0	2.8
生 糸	2.0067*	2.0046	1.9980	/	10.0	9.9
木 綿	2.0033			17.7		

(* : 推測値 / : 測定不可能)

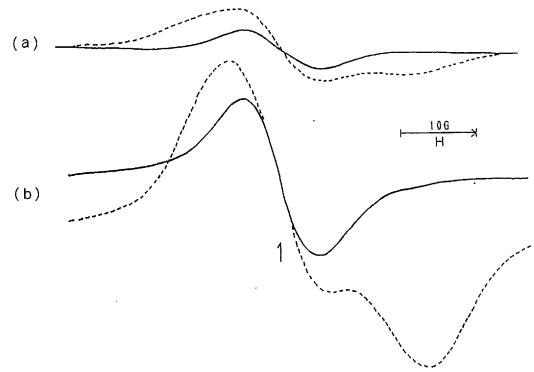


図4 紫外線照射された絹糸と生糸中に生じたラジカルのESRスペクトル
(a) 絹糸, (b) 生糸 点線は照射直後, 実線は1日放置後

と線幅を表1にまとめた。

その結果すべての動物繊維に共通したラジカル種は、蜘蛛の糸と同様、ペプチド結合に起因するものであると思われる。一方、羊毛、絹糸や生糸に生じたラジカルの一つは、g値が非常に近い値を示しながら線幅が大きく異なっていたため、同一種と決定するまでには到らず、より詳細な検討を行った。

紫外線照射直後の絹糸と生糸中に生じるラジカルは、図4(a)と(b)に示されているように、他のラジカルの消失と共に同様のラジカルの減衰を示した。ラジカルの減衰はラジカル同志或いは酸素や水素などの原子との再結合など様々な要因を含んでいるが、絹糸に比べ、生糸中に生じるラジカルが非常に強く安定であった。

この差は生糸から絹糸に製品加工される過程、特にアルカリ処理に起因しているものと考えられる。生糸および絹糸のラジカルの減衰に及ぼす製造過程の影響を検討するため、2つの絹繊維にアルカリ処理を行った。

絹糸と生糸について、アルカリ処理した場合と未処理の場合の紫外線照射後のESRスペクトルを図5と6に示した。絹糸の方は、アルカリ処理を行った場合の方がシグナルが強かったが、生糸の方はアルカリ処理した場合の方がシグナルが弱かった。このことは、アルカリ処理によって、生糸中のラジカル生成の原因となる物質が除去されたためと考えられる。

そこで、さらに詳細なアルカリ処理の影響を調べるた

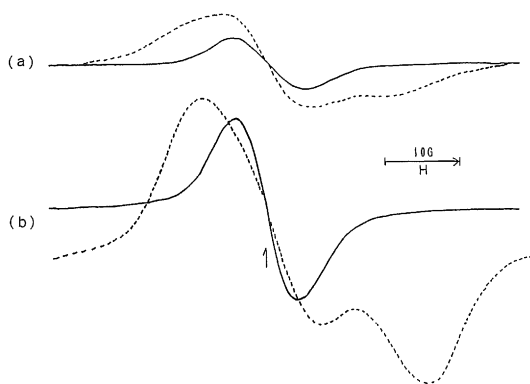


図5 紫外線照射によって絹糸と生糸中に生じたラジカルのE S Rスペクトルに及ぼすアルカリ処理の差

(a) 絹糸, (b) 生糸 点線は照射直後, 実線は1日放置後

め, アルカリ処理濃度を0.01, 0.1モル濃度に, 処理時間を1hr., 2hr., 20hr.の3段階に分け, 紫外線照射によって生じるラジカルの量を測定した。その結果を紫外線照射時間に対する絹糸と生糸中に生成するラジカル量の相対的变化をそれぞれ図7と図8に示した。

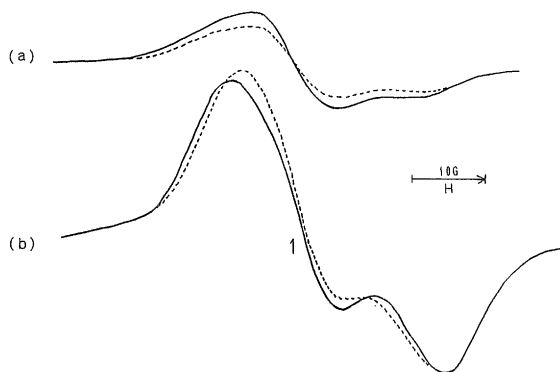


図6 紫外線照射による絹糸と生糸中に生じたラジカルのE S Rスペクトルに及ぼすアルカリ処理方法の差

(a) 絹糸, (b) 生糸 点線は無処理, 実線はアルカリ処理

図7から判るように, 絹糸はアルカリ処理の程度に関係なく, すべて無処理の絹糸よりもラジカル生成量が増加しており, アルカリ処理により構造破壊が促進されるものと思われる。0.01モル濃度のアルカリ処理ではラジカル生成量がほぼ一定であったが, 0.1モル濃度になると処理時間とともに紫外線による影響が顕著に現れていた。この結果は, 絹製品が洗剤等によって急激な劣化をもたらす日常生活における実態と符合している。

ところが, 図8から判るように生糸の場合, 0.1モル濃度の水酸化ナトリウム水溶液に20hr. 浸した場合を除き, アルカリ処理によるラジカルの生成量の減少が見られた。このことは, ある範囲内でのアルカリ処理は, 紫外線照射による生糸の構造破壊を抑える役目を果たしていることを示している。このようなアルカリ処理が, 生糸の製品化の過程で行われると推測すると, 生糸のアルカリ処理の程度を知る上で, 2つの繊維を比べることは非常に重要でかつ興味ある結果である。

図7と図8の比較から, 0.01モル濃度で1~2hr. アルカリ処理した生糸のラジカルの生成量の変化と, 無処理の絹糸の紫外線照射によるラジカル生成量の変化がほぼ一致することが判った。このことは, 加工の際に生糸に対して約0.01モル濃度で1~2hr.のアルカリ処理が施さ

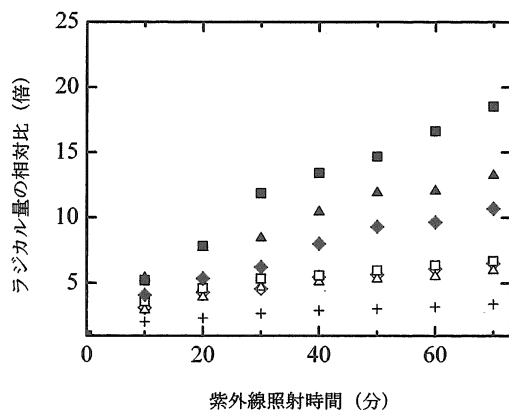


図7 紫外線照射によって絹糸中に生じるラジカルの生成量に及ぼす照射時間とアルカリ処理濃度と時間

アルカリ処理時間

0.01mol/l NaOH

1hr. ◇

2hr. △

20hr. □

0.1 mol/l NaOH

1hr. ◆

2hr. ▲

20hr. ■

無処理

+

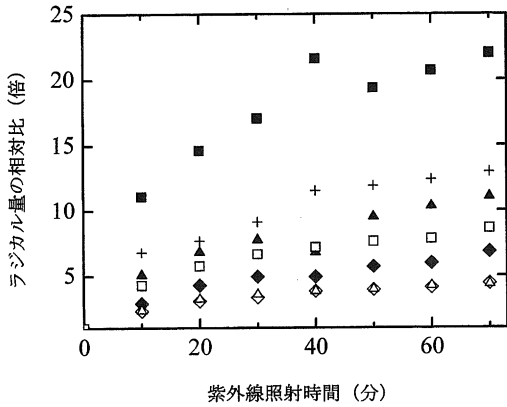


図8 紫外線照射によって生糸中に生じるラジカルの生成量に及ぼす照射時間とアルカリ処理濃度と時間

アルカリ処理時間

0.01mol/l NaOH

1hr. ◇

2hr. △

20hr. □

0.1 mol/l NaOH

1hr. ◆

2hr. ▲

20hr. ■

無処理 +

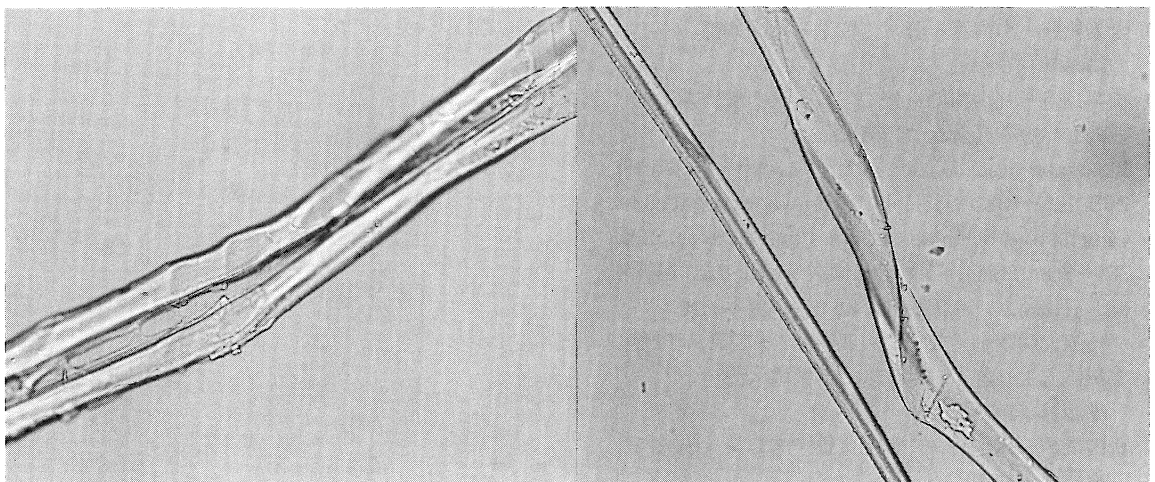
れていることを推測させるものである。絹糸にアルカリ処理をした時や、生糸に0.1 モル濃度で20hr. アルカリ

処理した時にはラジカル量が増えた事実から推測すると、0.01モル濃度で1~2hr.以上のアルカリ処理は、かえって繊維の構造破壊をもたらすものと考えられる。

そこで、アルカリ処理によって生糸から絹糸に加工される際に、繊維自身にどのような変化が起き、ラジカル生成量に影響を及ぼしているかを調べるため、光学顕微鏡により、絹糸と生糸の表面を拡大したところ、この2つの繊維に写真に示すような大きな差異がみられた。

生糸は、2本の繊維状の蛋白質が外側をそれとは異なる蛋白質によって覆われた構造が見られたが、絹糸は内側の2本の繊維のみが観測された。外側の蛋白質は、にわか質で接着機能を持つセリシン¹⁾と呼ばれる物質であり、生糸を加工する際にこの大半は除かれるものと思われる。図5と図6に見られた絹糸と生糸のスペクトルの差から、セリシンという蛋白質は紫外線に弱い物質であり、図7で見られた生糸のアルカリ処理によるラジカル生成量の減少は、アルカリ処理によってこのセリシン部分のみを取り除かれたためと考えられる。

以上、蜘蛛の糸、羊毛や絹を用いた実験の結果、紫外線照射によって動物繊維中に生じるラジカルは3種類あり、そのg値は $g=1.9985\sim 2.006$ 、の広範囲に分布することが確認された。羊毛や絹に生じた3つのラジカルのうち、時間とともに消失した弱い2つのラジカルについては更なる検討が必要である。蜘蛛の糸、羊毛や絹の全てに共通して得られた $g=2.0046$ の安定したラジカルは、



(a) 生 糸

(b) 絹 糸

写真1 生糸の光学顕微鏡写真
(a) 生糸 (b) 絹糸

蛋白質中のペプチド結合に起因するもので、おそらくナイトロオキシドラジカルであろう。

生成するラジカルの種類や量は、繊維の種類によって異なっていたが、これは、動物繊維が生体内で生成されたため、動物の種類、生活条件、加工状況などによって含まれるアミノ酸の成分割合やその配列が異なり、それがE S Rスペクトルの違いに反映されるためだと考えられる。

本研究の当初の目的であった蜘蛛の糸の構造解析や紫外線照射によって生じるラジカルの同定については、蜘蛛の糸自体に未知な部分が多く、解析が非常に困難であった。この種の研究は、絹および羊毛など幅広い類似物の研究成果の蓄積と同時に、蜘蛛の糸の採取時期や採取部分、蜘蛛の成熟度や性別などによる差についても研究を進めていく必要があると思われる。

4. 謝辞

貴重な資料を提供していただきました大崎茂芳教授、株式会社石西社の関係者の皆様に対し、深く御礼申し上げます。

5. 参考文献

- 1) 石川 造 著 新被服材料学, 同文書院 (1972).
- 2) 大賀文博・藤掛省吾・榎木忠勇 著 やさしい有機化学 オーム社 (1990).
- 3) 大矢博照・山内淳 著 電子スピン共鳴 講談社 (1989).
- 4) 後藤良造・丸山和博 著 E S Rの使い方 共立出版株式会社 (1965).
- 5) K.Sogabe and C.Alexander, Radiat. Research, 208, 125~132, (1985).; I.Miyagawa, K.Sogabe, M. Ohuchi, and K.Hukao, Chem. Phys. Letters, 225, 364~368, (1994).; 曾我部國久, 米田和夫, 越野和胤, 石川純二, 高橋泰道, 原一夫, 坂本一光 島根大学教育学部紀要 25巻, 7~12頁, (1991).
- 6) 栗田雄喜生 著 電子スピン共鳴入門 講談社 (1975).
- 7) 桑田敬治・伊藤公一 著 電子スピン共鳴入門 南江堂 (1980).
- 8) 石津 和彦 著 実用E S R入門 講談社, (1982).
- 9) S. Ohsaki, Acta arachnol, 45, 1~4, (1994).
- 10) Meloe, T.B Int. J. Radiation Biol. 25 161-3, (1972).