

# 羊毛特性に関する研究

## —羊毛の損傷度評価手法—

三輪幸弘、坂川 登

### 要旨

羊毛の漂白、アルカリ、酸処理等による化学的損傷の評価法として、フーリエ変換赤外（FTIR）分光／減衰全反射（ATR）法の応用を検討した。赤外スペクトルの解析法として、2次微分スペクトル法を用い、羊毛中の化学変化による反応生成物の特性吸収帯を迅速に測定できた。また、その特性吸収帯の定性的な変化は、化学的損傷の原因を推定するのに役立つ。

### 1. はじめに

羊毛の化学的損傷の評価法には、溶解度（アルカリ溶解度、尿素・亜硫酸水素ナトリウム溶解度）と着色法（キトンレッドG法、メチレンブルー法、ベンゾパーブリン法）が広く用いられている<sup>1)</sup>。また、迅速な評価法として、ニンヒドリン法（抽出した加水分解ペプチドとニンヒドリンとの呈色反応）が報告されている<sup>2)～4)</sup>。しかし、その損傷の原因を推定、識別できないなどの問題がある。また、羊毛を構成するアミノ酸の化学変化による反応生成物を化学分析法で評価することは長時間を要し、操作は繁雑である。

最近、フーリエ変換赤外分光減衰全反射法（FTIR／ATR法）を用い、羊毛中の化学変化による反応生成物の特性吸収帯を2次微分スペクトルにより解析する、分光学的な評価法

が報告されている<sup>5)～12)</sup>。

2次微分スペクトルとは、吸光度 $E$ の波長 $\lambda$ による微分値  $d^2E/d\lambda^2$  を、波長の関数として表したものである。2次微分スペクトルをとると重なり合ったピークが別々のピークとしてはっきり現れる<sup>13)</sup>。

本報では、FTIR／ATR法の応用により、羊毛の化学的損傷の原因を推定する可能性を検討したので、報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

試料は、メリノ種羊毛のトップ（平均繊維直径 $20.5\mu\text{m}$ ）を用いた。ジエチルエーテルでソックスレー抽出し、エタノールと蒸留水でそれぞれ洗浄し、脱水した後、調湿（温度 $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $60\%$ ）した。試料のアルカリ溶解度は $13.7\%$ 、尿素・亜硫酸水素ナトリウム溶解度は $40.8\%$ であった。

損傷羊毛は、次の5種類の処理（浴比 $1:50$ ）をそれぞれ行い、蒸留水で十分に洗浄した後、脱水し、室温で乾燥して作成した。

漂白処理は、酸化漂白、還元漂白、酸化還元漂白の3種類の処理を行った。酸化漂白処理は、 $30\%$ 過酸化水素（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ） $20\text{mL}/\text{g}$ と二リン酸ナトリウム十水和物（ $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ） $5\text{g}/\text{g}$ との溶液中に、温度 $50^\circ\text{C}$ で2時間、処理（ $\text{pH}=9$ ）した。還元漂白処理は、二酸化チ

オ尿素 ( $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ ) 5g/l の溶液中に、温度50℃で2時間、処理 (pH=4) した。また、酸化還元漂白処理は、過酸化水素で酸化漂白処理し、次いで二酸化チオ尿素で還元漂白処理した。

アルカリ処理は、0.1mol/l (=10.60g/l) 炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) の溶液中に、温度40℃で2時間、処理 (pH=11) した。

酸処理は、0.05mol/l (=4.90g/l)、0.005mol/l 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) のそれぞれの溶液中に、温度97℃で2時間、処理 (pH=1、2) した。

## 2.2 溶解度

処理した羊毛のアルカリ溶解度、尿素・亜硫酸水素ナトリウム溶解度を測定した<sup>1)</sup>。

アルカリ溶解度は、羊毛1gを、0.1mol/l 水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) の溶液100ml中に、温度65℃で1時間処理した後の羊毛の減量を質量割合 (%) で表した。

尿素・亜硫酸水素ナトリウム溶解度は、羊毛1gを、尿素 ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) 50%と二亜硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) 3%との溶液 (pH=7に調整) 100ml中に、温度65℃で1時間処理した後の羊毛の減量を質量割合 (%) で表した。

## 2.3 走査電子顕微鏡での表面観察

損傷羊毛の表面状態を、走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製JSM-T330) で観察した。

## 2.4 FTIR/ATR測定

FTIR/ATRスペクトルは、フーリエ変換型赤外分光光度計 (日本電子(株)製JIR-5300) に全反射測定ユニット (IR-ATR100) を取り付け、焦電検出器 (TGS) を用い、分解能  $4\text{cm}^{-1}$ 、積算回数100回で測定した。内部反射素子 (光学結晶) はセレン化亜鉛 ( $\text{ZnSe}$ )  $45^\circ$  (入射角) を用いた。また、試料の大き

さは48mm×20mmとし、試料と結晶との密着性を一定にするため、試料裏面とホルダーとの間に、アルミニウム箔で覆ったシリコンゴム (厚さ1mm) を置き、手動式トルクドライバ (株東日製作所製6RNTD) を用い、40N・cmで固定した。

2次微分スペクトルの解析は、スペクトルデータ処理ソフトウェアGRAMS/32 (Galactic社製) を用い、微分処理 (Savitsky-Golay法) を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 漂白処理の影響

羊毛の漂白法には、酸化漂白法と還元漂白法がある。漂白処理に用いる酸化剤や還元剤は、羊毛を構成するアミノ酸とも反応して羊毛が損傷される。

図1に、過酸化水素による酸化漂白処理した羊毛 (a)、二酸化チオ尿素による還元漂白処理した羊毛 (b) のそれぞれのアルカリ溶解度の変化を示した。また、酸化還元漂白処理した羊毛のアルカリ溶解度は33.0%であっ

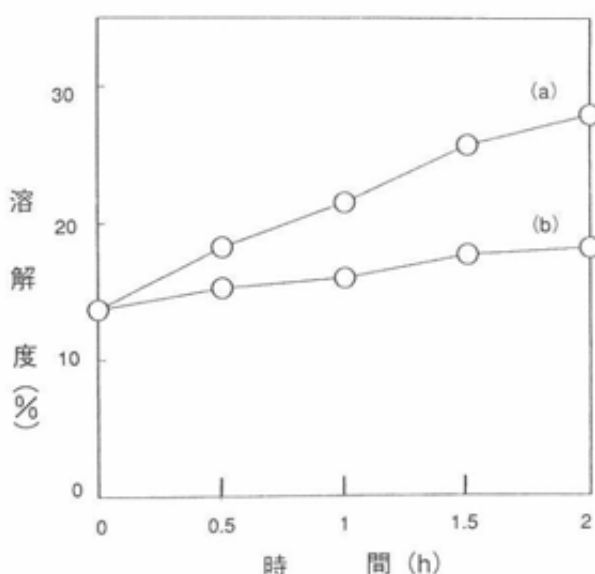


図1 漂白処理による羊毛のアルカリ溶解度の変化  
(a) 酸化漂白処理、(b) 還元漂白処理

た。アルカリ溶解度は羊毛の化学的性状の変化の程度を表す<sup>1)</sup>。漂白処理した羊毛のアルカリ溶解度は増加した。

羊毛はケラチンと呼ばれる繊維状タンパク質であり、その最大の特徴は、隣接したポリペプチド主鎖を架橋するシステイン残基間（シスチン残基）のジスルフィド（ $-S-S-$ ）結合である。その構造を図2に示した。

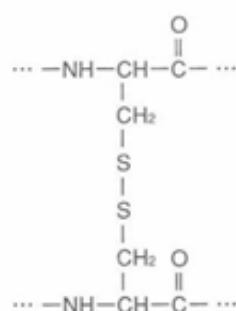


図2 シスチンの構造

過酸化水素による酸化漂白処理によって、ジスルフィド結合は開裂して酸化され、システイン酸（ $-SO_3^-$ ）が生成する<sup>14)</sup>。

L-システイン酸（ $HO_3SCH_2CH(NH_2)COOH$ ）のFTIRスペクトル（KBr錠剤法）を図3に示した。図に\*印で示した波数 $1040\text{cm}^{-1}$ 付近に強い吸収帯（ $S-O$ 対称伸縮振動）が認められる。

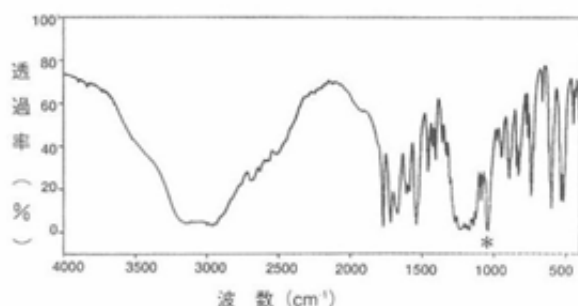


図3 L-システイン酸のFTIRスペクトル（KBr錠剤法）

分解能  $4\text{cm}^{-1}$ ；積算 50回；検出器 TGS

図4に、未処理の羊毛のFTIR/ATRスペクトル（a）とその2次微分スペクトル（b）を示した（領域 $1200-1000\text{cm}^{-1}$ ）。2次微分スペクトルにおける下向きのピークは、元のスペクトルの上向きのピークに対応する。また、2次微分スペクトルではベースラインが一定になる<sup>13)</sup>。図に\*印で示した波数 $1040\text{cm}^{-1}$ 付近にシステイン酸残基の特性吸収帯（ $-SO_3^-$ 、 $S-O$ 対称伸縮振動）が認められる<sup>5)~9), 12)</sup>。未処理の羊毛中にシステイン酸が認められるのは、光酸化などにより生成したものと考えられる。

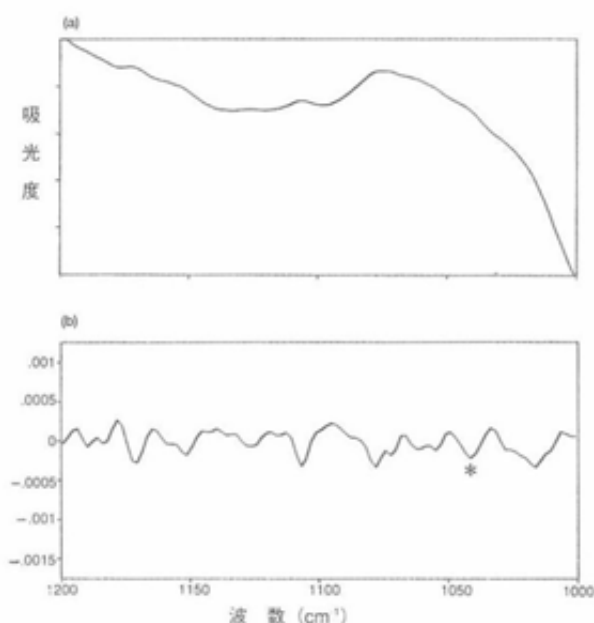


図4 未処理羊毛のFTIR/ATRスペクトル

(a) 0次、(b) 2次微分スペクトル

図5に、過酸化水素による酸化漂白処理した羊毛のFTIR/ATRスペクトル（a）とその2次微分スペクトル（b）を示した。図に\*印で示した波数 $1040\text{cm}^{-1}$ 付近にシステイン酸残基の強い特性吸収帯が認められる。

また、二酸化チオ尿素、亜ジチオン酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）による還元漂白処理によって、通常の漂白処理のpH条件下では、これらの

還元剤の分解生成物として亜硫酸塩が生成する。このため、ジスルフィド結合は亜硫酸分解され、システイン-S-スルホン酸塩（ブンテ塩、 $-S-SO_3^-$ ）が生成する。ただし、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム（ロンガリット、 $OHCH_2SO_2Na \cdot 2H_2O$ ）では異なる<sup>15), 16)</sup>。

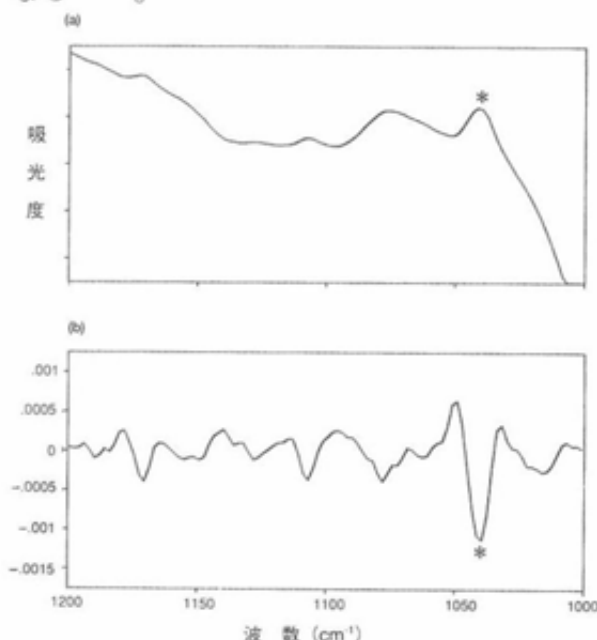


図5 酸化漂白処理羊毛のFTIR/ATRスペクトル  
(a) 0次、(b) 2次微分スペクトル

図6に、二酸化チオ尿素による還元漂白処理した羊毛のFTIR/ATRスペクトル (a) とその2次微分スペクトル (b) を示した。図に\*印で示した波数 $1022\text{cm}^{-1}$ 付近にブンテ塩残基の強い特性吸収帯 ( $-S-SO_3^-$ 、 $S-O$ 対称伸縮振動) が認められる<sup>5) ~12)</sup>。

さらに、図7に、はじめ過酸化水素により酸化漂白処理し、次いで二酸化チオ尿素により還元漂白処理（酸化還元漂白処理）した羊毛のFTIR/ATRスペクトル (a) とその2次微分スペクトル (b) を示した。図に\*印で示した波数 $1040\text{cm}^{-1}$ 付近と $1022\text{cm}^{-1}$ 付近とに強い特性吸収帯が認められる。

図8に、過酸化水素による酸化漂白処理した羊毛 (a)、図9に、二酸化チオ尿素による

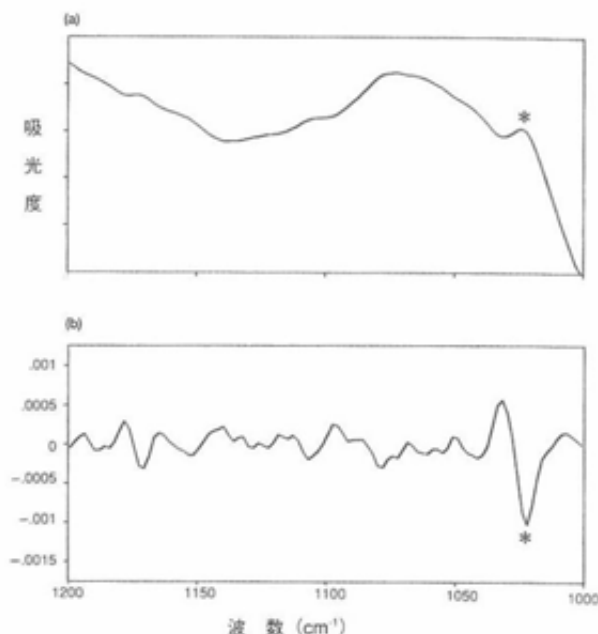


図6 還元漂白処理羊毛のFTIR/ATRスペクトル  
(a) 0次、(b) 2次微分スペクトル

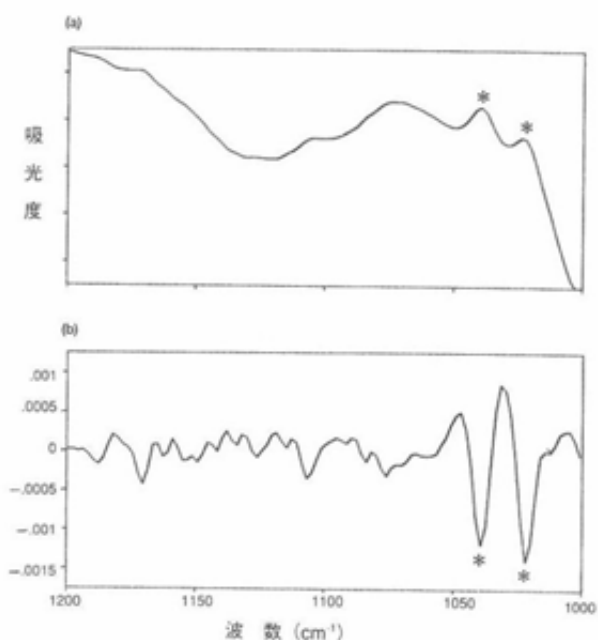


図7 酸化還元漂白処理羊毛のFTIR/ATRスペクトル  
(a) 0次、(b) 2次微分スペクトル

還元漂白処理した羊毛 (b) のそれぞれの特性吸収帯のピークの高さの変化を示した。漂白処理した羊毛のそれぞれの特性吸収帯のピークの高さは大きく増加した。

### 3.2 アルカリ処理の影響

炭酸ナトリウムによるアルカリ処理した羊

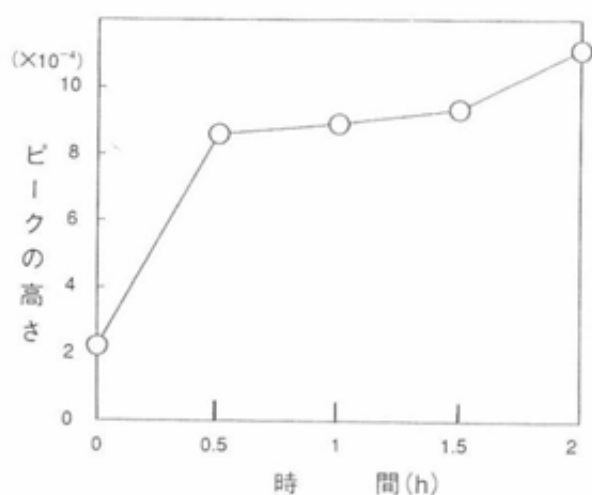


図8 酸化漂白処理による羊毛中のシステイン酸の生成

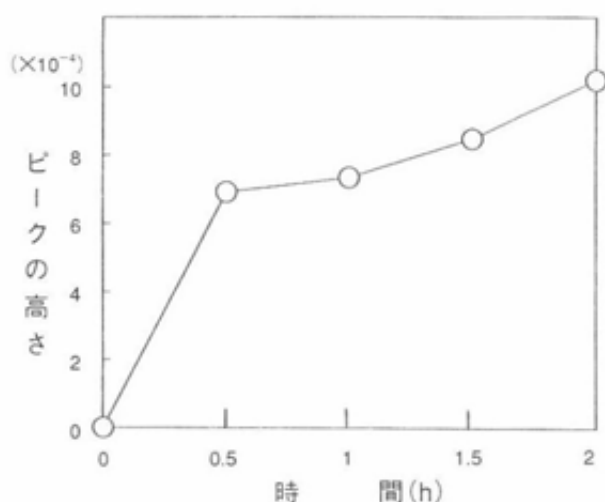


図9 還元漂白処理による羊毛中のグンテ塩の生成

毛のアルカリ溶解度と尿素・亜硫酸水素ナトリウム溶解度（UB溶解度）のそれぞれの変化を図10に示した。それぞれの溶解度は共に減少した。尿素・亜硫酸水素ナトリウム溶解度の減少は架橋結合の生成を表す。

また、そのアルカリ処理した羊毛の表面の走査電子顕微鏡写真を図11に示した。その表面には皺が生じているのが観察される。

羊毛はアルカリ処理、高温蒸気処理によって、シスチン、システイン、セリン各残基が

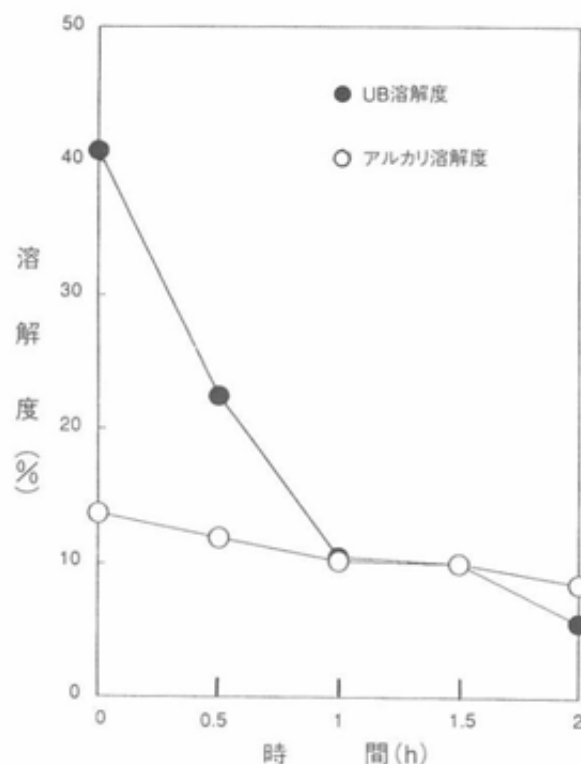


図10 アルカリ処理による羊毛の溶解度の変化

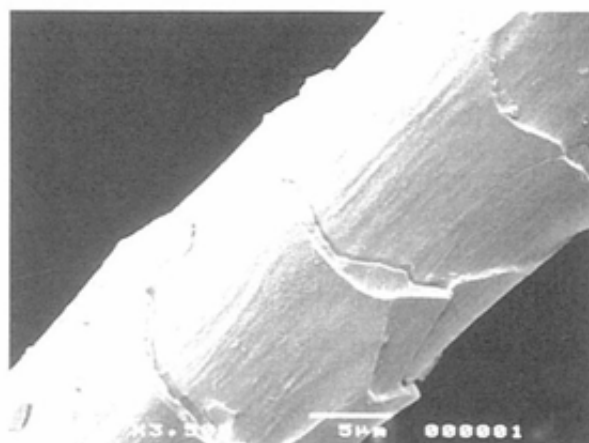


図11 アルカリ処理羊毛の走査電子顕微鏡写真

らデヒドロアラニン残基が生成され、さらにシステイン、リジンと反応してランチオニン、リジノアラニン架橋結合が生成する<sup>17)~21)</sup>。

未処理の羊毛 (a) と炭酸ナトリウムによるアルカリ処理した羊毛 (b) のそれぞれの2次微分スペクトル（領域 $1000-800\text{cm}^{-1}$ ）を図12に示した。図に\*印で示した波数 $873\text{cm}^{-1}$ 付近に中間生成物であるデヒドロアラニン残基の特性吸収帯 ( $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 、面外変角振動)

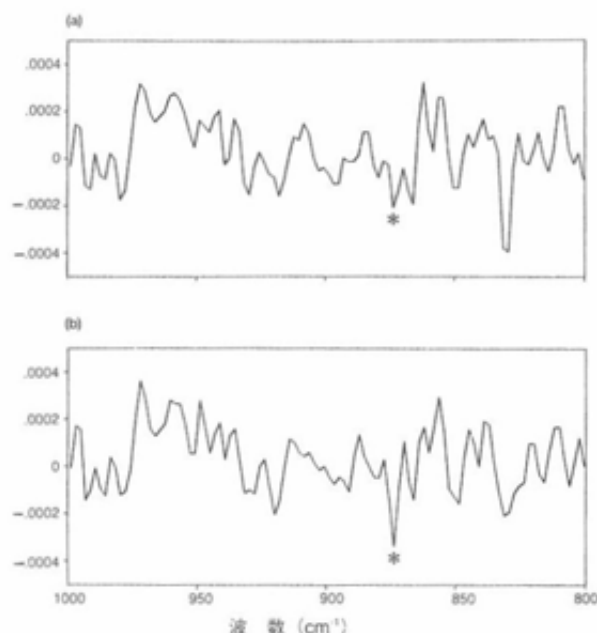


図12 アルカリ処理羊毛の2次微分スペクトル  
(a) 未処理、(b) アルカリ処理

が認められる<sup>5), 9)</sup>。また、その吸収帯のピークの高さの変化を図13に示した。この処理条件下で、その曲線の形は、Max曲線を示した。この結果は、Steenkenら<sup>20), 21)</sup>がデヒドロアラニン残基を酵素法（酸加水分解によりピルビン酸となり、これを酵素で乳酸に還元）によって定量した結果と一致する。

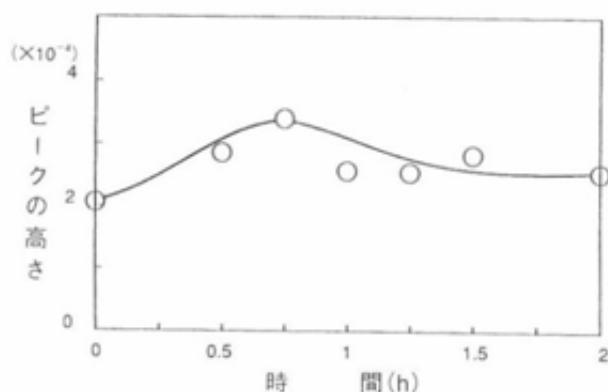


図13 アルカリ処理による羊毛中のデヒドロアラニンの生成

### 3.3 酸処理の影響

硫酸による酸処理した羊毛のアルカリ溶解度の変化を表1に示した。硫酸処理によりアルカリ溶解度は増加した。

表1 硫酸処理による羊毛のアルカリ溶解度の変化

| 濃度<br>mol/l<br>(pH, 20°C) | 時間<br>h | アルカリ溶解度<br>% |
|---------------------------|---------|--------------|
| 未処理                       |         | 13.7         |
| 0.005<br>(2.2)            | 0.5     | 19.8         |
|                           | 1       | 20.1         |
| 0.05<br>(1.3)             | 1       | 40.1         |

また、硫酸処理した羊毛の表面の電子顕微鏡写真を図14に示した。表面の一部は、スケールに亀裂が入り、剥がれかけたようになっているのが観察される。

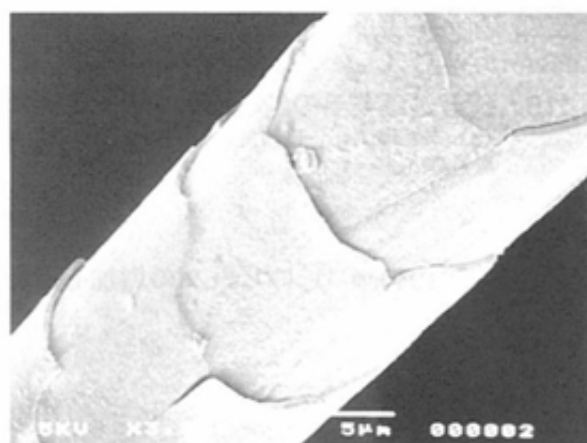


図14 硫酸処理羊毛の走査電子顕微鏡写真

羊毛と硫酸との反応で、主反応はセリン、トレオニン各残基のヒドロキシル基（-OH）との硫酸エステルの形成である<sup>22)</sup>。

未処理の羊毛（a）と硫酸処理した羊毛（b,c）のそれぞれの2次微分スペクトル（領域1100-900cm<sup>-1</sup>）を図15に示した。Carrら<sup>5), 9)</sup>によりセリンの硫酸エステル残基の特性吸収帯は波数1003cm<sup>-1</sup>として提案されている。硫酸の濃度が高い（pHが低い）と、図に\*印で示した波数1004cm<sup>-1</sup>付近に特性吸収帯が認められる。また、システイン酸残基の特性吸

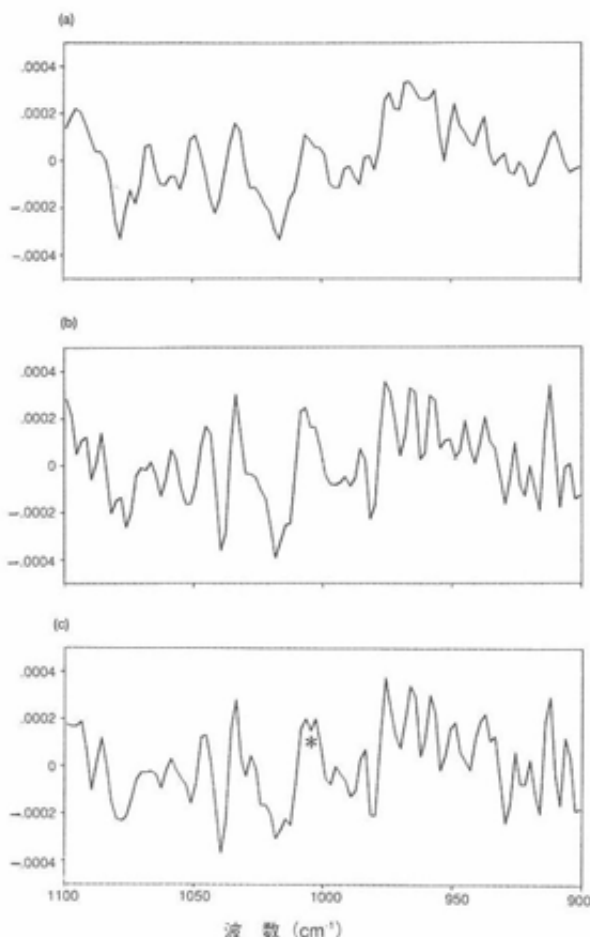


図15 硫酸処理羊毛の2次微分スペクトル  
(a) 未処理、(b) 硫酸処理 (pH=2.2)、(c) 硫酸処理 (pH=1.3)

収帯 (波数 $1040\text{cm}^{-1}$ ) のピークの増加も認められる。

#### 4. おわりに

羊毛の化学的損傷の評価法として、溶解度が広く用いられている。アルカリ溶解度は、酸類、酸化、還元、熱、光によって増加し、アルカリ類によって減少する。また、尿素・亜硫酸水素ナトリウム溶解度は、酸化処理によって増加し、アルカリ処理によって減少する<sup>1)</sup>。

分光学的な評価法として、FTIR/ATR法は、羊毛中の化学変化による反応生成物の定性的な変化を迅速に測定できた。そして、溶解度、表面観察などと併用することによって、損傷原因の推定に役立つものと考ええる。これらのまとめを表2に示した。

表2 羊毛の化学的損傷原因の推定

| 損傷の評価                  | 処 理  |      |      |                 |
|------------------------|------|------|------|-----------------|
|                        | 酸化漂白 | 還元漂白 | アルカリ | 酸               |
| 溶 解 度                  | 増加   | 増加   | 減少   | 増加              |
| 特性吸収帯                  |      |      |      |                 |
| システイン酸 <sup>*1</sup>   | ○    |      |      | ○               |
| ブテ塩                    |      | ○    |      |                 |
| デヒドロアラニン <sup>*2</sup> |      |      | ○    |                 |
| 硫酸エステル                 |      |      |      | ○ <sup>*3</sup> |

\*1：光でも生成

\*2：高温蒸気でも生成

\*3：硫酸で生成

しかし、相反する2種またはそれ以上の処理をした場合には、溶解度と同様、たとえ未処理の対照試料があっても結果の解釈は困難となる。

最近、羊毛の損傷評価法としてゲル電気泳動法を用いる試みが報告されている<sup>23)</sup>。ゲル電気泳動のパターンは、漂白処理や染色条件によって変化する。例えば、酸化漂白処理では、酸化剤は羊毛の高硫黄タンパク質の領域 (分子量45000未満) を主に攻撃し、低硫黄タンパク質の領域 (分子量60000—45000) は漂白条件 (過酸化水素の濃度、処理時間、温度) を強くしないと減少しない。そのパターンを多変量統計解析することにより、羊毛への処理内容を同定できる可能性が見いだされている。今後、このような評価法が期待される。

#### 文献

- 1) JIS L1081—1998 羊毛繊維試験方法 (解説—1992)。
- 2) C.Wang, M.T.Pailthorpe; Tex. Res. J., **57**, 728 (1987)。
- 3) C.Wang, M.T.Pailthorpe; Tex. Res. J., **59**, 232 (1989)。
- 4) C.Wang, M.T.Pailthorpe; Tex. Res. J., **59**, 671 (1989)。
- 5) C.M.Carr, D.M.Lewis; J.S.D.C., **109**, 21

- (1993) .
- 6) F.J.Douthwaite,D.M.Lewis,U.Schumacher-Hamedat;Text.Res.J.,**63**,177 (1993) .
  - 7) D.M.Lewis,G.Yan;J.S.D.C.,**109**,193 (1993) .
  - 8) E.J.Douthwaite,D.M.Lewis;J.S.D.C.,**110**,304 (1994) .
  - 9) N.Gómez,M.R.Juliá,D.M.Lewis,P.Erra;J.S.D.C.,**111**,281 (1995) .
  - 10) P.Erra,N.Gómez,M.R.Juliá,D.M.Lewis,J.H.Willoughby;Proc.9th Int.Wool Text. Res.Conf., **II**,387 (1995) .
  - 11) P.Erra,N.Gómez,L.M.Dolect,M.R.Juliá,D.M.Lewis,J.H.Willoughby;Text.Res.J.,**67**,397 (1997) .
  - 12) M.Diz,D.Jocić,M.R.Infante,P.Erra;Text. Res.J.,**67**,486 (1997) .
  - 13) 尾崎幸洋 ; 「分光光学への招待」, 産業図書 (1997) .
  - 14) J.Cegarra,J.Gacén;Wool Sci.Rev.,**59** (1983) .
  - 15) M.Kwasny,H.Deutz,H.Höcker;Mell. Textilber.,**75**,384 (1994) .
  - 16) M.Kwasny,E.Ballin,H.Deutz,H.Höcker; Mell. Textilber.,**75**,906 (1994) .
  - 17) G.P.Norton,C.H.Nicholls;Tex.Res.J.,**37**,1031 (1967) .
  - 18) P.Mellet;Tex.Res.J.,**38**,977 (1968) .
  - 19) R.S.Asquith,P.Carthew,H.D.Hanna,M.S.Otterburn;J.S.D.C.,**90**,357 (1974) .
  - 20) I.Steenken,H.Zahn;Tex.Res.J.,**54**,429 (1984) .
  - 21) I.Steenken,H.Zahn;J.S.D.C.,**102**,269 (1986) .
  - 22) A.J.Hall;Textile World,**110**,76 (1960) .
  - 23) C.Wilrich,G.Wortmann,F.-J.Wortmann,H.Höcker;Proc.9th Int.Wool Text.Res. Conf., **II**,289 (1995) .