光照射によるチロシン，トリプトファン水溶液の黄褐変とH_2O_2の影響について

竹　村　寿　二

1. 緒　　言

1. 1 絹布の黄褐変

さきに著者らは精練絹布をウェザーメーター（以下 W. M. と略記する）で200時間までの各時間光照射し，分光々電分光計で可視部における分光反射率を測定してその結果を発表した。(1)

まず照射した絹の黄褐変度を C. I. E. の XYZ 表色系で求めたところ，400～700 $m\mu$ の各単色光の反射率 R %および明度 Y %と照射時間 t hr との間には実験式

$$R\ (\text{または}\ Y) = a(t+18)^{-b}$$

がよい精度で成立つ。ここに明度とは標準視感度に基づいて555$m\mu$を波長の重心とした可視部の各波長に対する反射率を総合したもので，照射光の明度に対する反射光の明度の100分率である。

さらに著者らは水銀灯から発する光（以下紫外線という）による絹の黄褐変につき測定した結果(2)から，一般に光照射による黄褐変絹の R または Y と t との間には

$$R\ (Y) = a\ (t+k)^{-b} \qquad [k>0,\ 0<b<1]$$

なる関係があり，紫外線照射の場合は W. M. からの白色光照射の場合に比べて著るしく k が少さく，また b が大きいことがわかった。このことは R (Y) の減衰率即ち黄褐変速度

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{ab}{(t+k)^{b+1}}$$

が大であることを意味する。（b は常に1に比べてかなり小さい正数であるから分母における b の影響はすくない)。第1表に a, b, k の値を例示する。表中Wとあるのは白含有量，すなわち472 $m\mu$ を波長重心とする特定フィルターの透過光に対する反射率である。

第 1 表

試　料	照射光	反射光の波長 ($m\mu$)	a	b	k
精練絹	W. M.	500	106.6	0.068	18
〃	〃	Y (≒555)	100.9	0.047	〃
〃	〃	600	97.7	0.034	〃
〃	紫外線	W (≒472)	96.3	0.137	2
未精練絹	〃	〃	74.9	0.124	6

a は常に100に近い定数で，R が100%となる時間 t は $a \gtrless 100$ なるにしたがって $t \gtrless (1-k)$ なる負数となる。つまり絹は測定前すでに純白な状態から僅か着色していて，それが W. M. あるいは水銀灯によるほぼ $(k-1)$ hr の光照射と同程度であることを示すもの

である。

また $\log R = \log a - b \log (t+k)$ から，$\log R$ は $\log (t+k)$ の一次減少関数で，b はその直線の勾配を表わす。第1表に示されているように照射光が W. M. の場合，波長が長くなるほど a および b が小さくなることから，R の減衰率は長波長側において著るしく小さく，したがって絹は淡黄色に発色することがわかる。また紫外線の場合，未精練絹は精練絹にくらべて k が大きくまた特別に a が小さいことから，前者は測定前にすでにかなり着色しており，それが5 hr 程度の紫外線照射によって生ずるもののほかに，光照射とは直接関係のない色素ないしは汚れなどがかなりあったものと考えられる。

つぎに発色の濃度を刺激純度（0～1 で白色のとき 0，スペクトル色すなわち最大濃度のとき1となる。以下単に純度と記し，p で示す）で表わせば照射時間が長くなるにしたがって 0.01 から 0.09 まで次第に増加する。またその色相は微橙黄色の領域内で変化し，主波長（色相に対応するスペクトル色の波長。これと白色光との混合によって試料の色光が得られる）は始めのうち 572.7$m\mu$ から次第に長波長側にずれるが 60 hr 以後はほぼ一定値 576$m\mu$（黄色）を示す。

さて従来からの多くの研究により[(7)～(12)]，絹の光照射による黄褐変の原因は，チロシン及びトリプトファンの光自働酸化による着色であることは明らかとなったが，これらの色相はきわめて近似して識別し難いことにも原因して，詳しい機構については未だに定説をみない。著者らの究極の目的は，この間の関係を明らかにすることであった。

1. 2 チロシン，トリプトファン水溶液の黄褐変

つづいて著者らが試みた測定はチロシン（Ty と略記），トリプトファン（Tr と略記）及びその混合物（Ty + Tr と略記）の水溶液を W. M. で 80 hr までの各時間光照射し，分光透過率の測定から発色の色相を主波長によって絹の場合と比較することであった[(3)(4)]。

その結果，Ty の主波長は 576～577$m\mu$ でほぼ一定であるが，Tr は照射初期において 572.7$m\mu$ から 575.0～575.5$m\mu$ へと長波長側へのずれが現われ，後期においては Ty より約 1$m\mu$ 短かい。混合溶液の場合は常に両者の中間にあって，初期においては Tr に近く，主波長のずれも同じく現われるが，後期においては Ty とほぼ一致する。絹の場合も主波長の変化は混合溶液と同じ傾向を示す。

つぎに黄褐変速度については，混合溶液の場合，照射光の各波長に対する透過率 T % または透過光の明度 Y % と照射時間 t hr との間に絹の場合と同型の関係式

$$\begin{array}{lll} T(Y) = a(t-k)^{-b} & (t > k+0.8) & \left(\begin{array}{c} a \fallingdotseq 100 \\ 3 < k < 15 \\ 0 < b < 1 \end{array}\right) \\ T(Y) \fallingdotseq 100 & (t \leqq k+0.8) & \end{array}$$

が成立つ。ただし絹と異るところは k に負号がつくことで，照射光が強いほど，溶液の濃度が大きいほど，また透過光の波長が短いほど k は小さく b は大きくなる。

以上のことから W. M. による光照射後（$k+0.8$）hr は溶液にほとんど光吸収なく，この期間はラジカル反応の初期段階としての誘導期と考えられるが，その後まず短波長側（青）の吸収が現われ，溶液は淡黄色を呈す。つづいて吸収は徐々に長波長側（緑）におよび，色相はうすいオレンジ色へと移行し，主波長は長波長側へずれるが，おわりに 576.0～576.4$m\mu$ で定まる。

また透過率の減衰速度は

$$-dT/dt = ab/(t-k)^{b+1}$$

となり露光時間 t とともに次第に小さくなるが，発色しはじめてから同じ t' hr 後，すなわち $t = t' + k + 0.8$ では減衰速度は $ab/(t'+0.8)^{b+1}$ となり，k には無関係でほぼ b に比例する。単独溶液の場合は T あるいは Y の変化は不安定かつ不規則で，上述のような実験式は得られない。

つぎに混合溶液の発色を吸光度によって考察すれば，Ty と Tr との間には著るしい相互作用があり，照射初期において光吸収がほとんど現われないのは，Tr の発色に対する Ty の減感作用による。その後短波長側において急激な増感作用による主として Tr の光吸収を生ずる。すなわち Ty または Tr の 0.01％の各単独溶液と，Tr，Ty 各0.01％を含む混合溶液との吸光度をそれぞれ Dy，Dr および Dc とするとき，Dc は (Dy+Dr) 2の倍となる。その後は長波長側の増感性も徐々につよくなり，Ty の発色がすすむことが吸光度や主波長の変化によって推測されるが，最後には Ty，Tr 両単独溶液では退色がみられるのに反し，混合溶液ではなお発色濃度をまし，そのために Dc は (Dy + Dr) の3倍にもなって，混合溶液の発色作用が，各単独溶液に比してきわめて大かつ安定であることを示す。

以上がこれまでに得られた実験の結果の大要であり，全般的なまとめである。

ところで従来から Ty，Tr 共存系において日光照射による発色に伴い，光化学的に過酸化水素（以下 H_2O_2 と記す）が生成されることがしられている[8][13]が，これが黄褐変現象にどのように関与するであろうか。今回の測定は Ty，Tr に予め H_2O_2 を加えたものを無添加のものと比較して，以上の関係を光学的，測色学的な立場から明らかにしようとするものである。

2. 実　　験

試料は Ty 0.01％，Tr 0.01％の各単独水溶液，Ty 0.01％と Tr 0.01％の混合水溶液ならびにこれらに予め H_2O_2 をその含量が0.1％になるように添加した各水溶液である。以下簡単のために H_2O_2 の添加，無添加を単に添加，無添加と記すことがある。

使用蒸留水の pH は6.20である。試薬として特級 L-Ty と DL-Tr とは融点を測定し，純度を確かめて用いた。試薬 H_2O_2 は重金属塩類が検出されないもので，濃度は 32.47 g/100cc である。この添加試料水溶液の pH は使用蒸留水とほとんど変らない。

照射光源として使用した W. M. はアークランプ2個，アーク電圧110ボルト，器内温度40°C で，50cc 容量のアンプル中に試料20ccを空気酸素とともに溶封した。アンプルは多数のもののなかから太さと厚さのそろった良質のものを選びとり，クロム硫酸，蒸留水およびその蒸気の順で洗浄し，両端を白紙で覆って露光面積を一定にした。また照射中における電極カーボンの取替え，グローブの清掃などは適時に行って各試料の照射条件が全く同一であるように注意した。

以上の照射方法は従来と同様であるが，ただアンプルの容量，置き方その他の情況がすこし異なるため，単位時間の露光量は従来の実験よりも強くなっている。

分光透過率 T ％は合計28個の試料につき Beckman 型分光々電光度計を使用し，C 標準照明を光源として 400～680$m\mu$ の波長領域で 20$m\mu$ おきに測定し，各試料の透過光の明度，

色度座標，主波長，純度などを30分割選択波長法によって求めた。その結果を第2表に示す。

第 2 表

		H_2O_2 無添加					H_2O_2 添加				
	t (hr)	明度 Y (%)	色度座標 x	色度座標 y	純度 p	主波長 ($m\mu$)	明度 Y (%)	色度座標 x	色度座標 y	純度 p	主波長 ($m\mu$)
Tr 0.01 (%)	5	97.00	0.3145	0.3217	0.027	574.5	94.45	0.3214	0.3304	0.068	574.5
	7	95.29	0.3177	0.3255	0.046	574.8	94.00	0.3226	0.3316	0.076	574.8
	10	94.27	0.3195	0.3275	0.055	575.1	95.55	0.3187	0.3266	0.051	575.0
	20	92.93	0.3218	0.3304	0.069	575.0	96.84	0.3172	0.3248	0.042	575.0
Ty 0.01 (%)	5	99.10	0.3103	0.3162	—	—	96.92	0.3139	0.3205	0.022	575.9
	10	98.67	0.3110	0.3172	0.005	576.1	96.30	0.3154	0.3221	0.030	576.1
	15	96.90	0.3144	0.3210	0.025	576.0	95.54	0.3172	0.3244	0.041	575.6
	20	95.52	0.3173	0.3242	0.041	576.1	95.50	0.3174	0.3247	0.042	575.5
	25	94.36	0.3199	0.3272	0.056	576.0	96.52	0.3160	0.3233	0.035	575.1
Tr + Ty 各0.01 (%)	5	93.60	0.3200	0.3283	0.060	574.8	95.45	0.3171	0.3247	0.042	574.9
	10	89.18	0.3285	0.3374	0.106	575.6	93.25	0.3214	0.3298	0.067	575.1
	15	87.40	0.3326	0.3419	0.129	575.8	91.75	0.3245	0.3335	0.085	575.1
	20	85.97	0.3360	0.3456	0.149	575.8	90.10	0.3279	0.3372	0.104	575.2
	25	85.07	0.3373	0.3468	0.155	576.0	89.70	0.3285	0.3377	0.107	575.4

3. 考　　察

3. 1 色相（主波長）と発色濃度

H_2O_2 無添加試料の色相を第2表の主波長についてみればこれまでの結果と全く同じで，混合溶液の主波長は Tr と Ty との中間にあるが照射初期では Tr に近く，後期では Ty と一致する。ただ初期における Tr および混合溶液の主波長のずれの巾がすくないが，これは今回の照射光が従来よりも強いからで，照射時間が 2～3 hr 程度のときの主波長はおそらく前回と同じ 573$m\mu$ ほどとなるであろう。

H_2O_2 の添加によって Tr の主波長は無添加の場合と変らないが，Ty は 1$m\mu$ ばかり短波長側にずれる。混合溶液の発色の主波長については無添加の場合と同様に初期（5～7 hr）には Tr に近く，10 hr 以降では Ty に近づき，そのため 0.6$m\mu$ ばかり短波長側にずれる。

つぎに発色濃度を純度あるいは明度について比較すれば，いままでの傾向として Tr は Ty よりも初期における発色が速やかで濃いけれども，後期においては Ty の発色もまたすすみ，やがて 50～60 hr もすればまず Tr が，つづいて Ty がともに退色しはじめる。今回も初期において同じ傾向を示すが，H_2O_2 の添加によって Tr，Ty ともにその変化が顕著かつ速やかに行われ，Tr は 10 hr 後，Ty は 25 hr 後に早やくも退色がみられる。

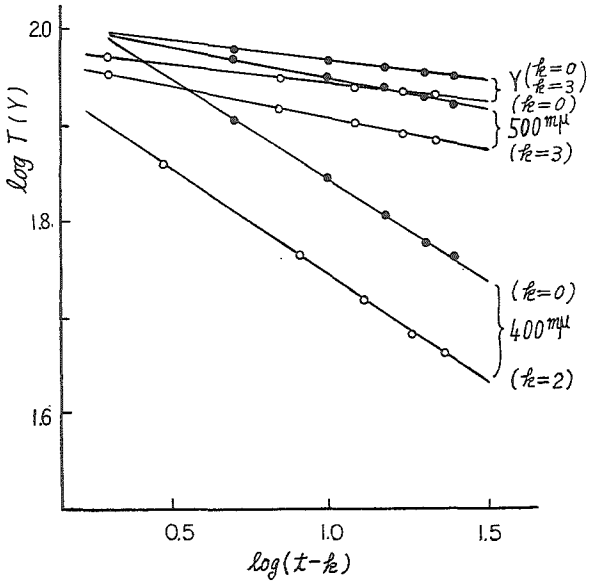
以上は単独溶液についてであるが，混合溶液の発色についてはつぎに記すごとく定量的な比較が可能である。

3. 2　混合溶液の透過率と照射時間

混合溶液の発色は既述のように，単独溶液に比べて著るしく濃くかつ安定で，照射光の各波長に対する透過率 T % と照射時間 t hr との間には前項と同じ実験式

$$T\ (Y) = a(t-k)^{-b}$$

が成立し，時間とともに次第に濃度を増す。第2表にみられるように H_2O_2 添加によって，その発色は反っていくぶん抑制されるが，添加，無添加の両者とも精度良く適用される。



第 1 図

第1図は縦軸に $log_{10}T$，横軸に $log_{10}(t-k)$ をとったとき，

$$log_{10}T = log_{10}a - b\ log_{10}(t-k)$$

によって直線となる有様を，波長400$m\mu$ および500$m\mu$ の透過率につき図示したものであり，つけたしとして $log_{10}Y$ についても記入してある。明度 Y は前述のように555$m\mu$ の透過率と近似するものである。なお図中 ○ は無添加，● は添加試料である。

また第3表は同図から求めた定数 a，b，k の値と，T あるいは Y が100％となるとき，

第 3 表

	H_2O_2 無添加			H_2O_2 添加		
波長 ($m\mu$)	400	500	Y ≒(555)	400	500	Y (≒555)
a	93.4	95.7	95.7	110	105	101
b	0.22	0.073	0.037	0.20	0.072	0.037
k (hr)	2	3	3	0	0	0
$t-k$ (hr)	0.75			1.65		

即ち発色が始まるときの（$t-k$）を第1図から外挿して求めた値とが記入してある。

この表から推定すれば，無添加試料の発色が開始するのは照射後 2.75～3.75 hr であるのに対して，添加試料では $k=0$ であるから，1.65 hr 照射後には早くも着色が始まるものと考えられる。

一方発色の速さを透過率の減衰速度 $-\frac{dT}{dt}=ab/(t-k)^{b+1}$ によって考察すれば，これは照射時間 t とともに次第に減少するが，第1図における各直線の勾配を表わす指数 b は H_2O_2 添加によってもほとんど変らずに，無添加試料の直線と平行である。

このことから結局 H_2O_2 添加によって発色の開始する時間は促進されるが，発色が始まってから同じ t' hr 後の減衰速度は無添加の場合は $ab/(t'+0.75)^{b+1}$，添加の場合は $ab/(t'+1.65)^{b+1}$ となって，a の値をも考慮に入れれば両者ほとんど変りないことがわかる。

いまこころみに発色が始まってから 0，5，10，15 hr 後の無添加試料と添加試料との減衰速度の比を第3表の値から計算すれば第4表のようになる。

以上の結果によって混合溶液に添加された H_2O_2 は発色開始剤として作用し，着色時刻をはやめるけれども，発色直後の着色の速さ（$-dT/dt$）は無添加の場合よりもかえって小さく，また開始後しばらくしてからの発色の速さには何等の影響も与えないことがわかる。したがって無添加試料の発色時刻は添加のものよりもおくれるけれども，同一時刻における発色の速さは添加したものよりも常に大きく，その発色濃度は間もなく添加試料を陵駕する。これを 400$m\mu$ の透過率についてみれば，両者の濃度が等しくなるのは照射後約 3.5 hr である。

第 4 表

hr＼$m\mu$	400	500	Y
0	2.4	2.1	2.1
5	1.1	1.1	1.1
10	1.0	1.0	1.0
15	1.0	1.0	1.0

4. 結　　論

光による絹およびチロシン，トリプトファンの混合水溶液の黄褐変について，1962年以来著者らが度々発表してきた一連の研究報告の大要を今回はじめて総合的に整理して本文の前半に記述した。(1)～(6)

まず照射時間 t hr と，各波長ごとに測った絹の反射率 R %または混合水溶液の透過率 T %あるいはこれらの明度 Y %とが常に実験式 R（または T，Y）$=a(t+k)^{-b}$ で精度良く表現され，したがってこれらの黄褐変速度 $-dR/dt$（または $-dT/dt$）は $ab/(t+k)^{b+1}$ として求められる。ただし a は100に近い定数で主として測定前の試料の着色状態に関係し，b は常に1よりかなり小さい正数で黄褐変速度に比例する。なお b は照射光が強いほど，またその波長が短いほど，また溶液の濃度が大きいほど大きくなる。k は絹の場合は正数で，測定前の露光によってすでにいくぶん着色していることを示し，溶液の場合は負数となって絹とは反対に光照射後色が現われるまでに数時間を必要とすること，すなわち誘導期が存在することを定量的に示すものである。

従来からの研究や著者らの実験によって，チロシン，トリプトファンの単独及び混合水溶液は光照射によって酸化され H_2O_2 を生成することが確められているが，特に H_2O_2 を前もって添加した混合溶液では $k=0$ となり，誘導期はきわめて短時間で，H_2O_2 が発色

開始剤として顕著な影響を与えていることがわかる。しかし発色直後の黄褐変速度は無添加の試料に比べてかえっていくぶん抑制され，しばらくして同じとなって H_2O_2 の影響は現れない。

つぎに発色の色相を主波長について比較すれば，H_2O_2 を添加した混合溶液は無添加の場合と同じ変化を示し，光照射の初期にはトリプトファンに近いが，10 hr 以降ではチロシンに近づき，特に H_2O_2 の影響はみられない。

参考文献

1) 中村勉・竹村寿二：繊維学会誌 Vol. 18 No. 3 p. 294 (1962)
2) 中村勉・竹村寿二：蚕糸学雑誌 Vol. 32 No. 2 p. 116 (1963)
3) 中村勉・竹村寿二：繊維学会誌 Vol. 19 No. p. 894 (1963)
4) 中村勉・竹村寿二：繊維学会誌 Vol. 20 No. 4 p. 238 (1964)
5) 中村勉・竹村寿二：繊維学会誌 Vol. 22 No. 3 p. 121 (1966)
6) 竹村寿二：信州大学理学部紀要 Vol. 1 No. 2 p. 71 (1966)
7) 中条紀三：日本蚕糸学雑誌 Vol. 23 p. 366 (1954)
8) 吉田善一・加藤勝：工化誌 Vol. 58 p. 274, 667 (1959)
9) 岡本奨・永井忠・山谷恒夫：繊維学会誌 Vol. 15 p. 800 (1959)
10) 岡本奨：高分子化学 Vol. 8 p. 671 (1959)
11) Galstone, A. W. : Science Vol. 111 p. 619 (1950)
12) Weile, L. • Gordon. W. G. • Buchert, A. R. : Arch. Biochem. Biophys. Vol. 33 p. 90 (1951)
13) 加藤勝・吉田善一：生物科学 Vol. 9 p. 6 (1957)

Summary

Optical Studies on the Yellowing of Tyrosine, Tryptophane and Their Mixed Solutions and the Effect of H_2O_2 by Exposing to Light

Toshiji TAKEMURA

For a few years from 1962, the author has studied the yellowing of silk, aqueous tyrosine, tryptophane and their mixed solutions by exposing them to light applying the optical method, especially colorimetrics.

Now these studies are fragmentary and not systematized, so the author wishes to arrange and unify the results in the former parts of this paper.

In regard to the relation between reflectance R (%) of silk or transmittance T (%) of the mixed solutions by irradiating them to monochromatic lights and the time of exposure t (hr), the following empirical formula was obtained with satisfactory accuracy.

$$R\ (or\ T) = a\ (t+k)^{-b}\ .\ (0 < b \leqslant 1)$$

Consequently, the yellowing velocity is

$$-\frac{dR}{dt}\ (or\ -\frac{dT}{dt}) = ab\ /\ (t+k)^{b+1}$$

Here, the constant k, depending on the wavelength of irradiating light, is positive in the case of silk and indicates the coloring before the measurement. On the other hand, in the case of mixed solutlons, k is negative and denotes the exsistence of induction period because of the delay of appearance of color.

Up till the present day, many studies have been made concerning the production of H_2O_2 at the time of the yellowing of aqueous solutions of tyrosine and tryptophane by light.

In such a case that the mixed solutions were added H_2O_2 previously, the author ascertained that k is reduced to zero and therefore the induction period was shortened exceedingly.

In consequence, H_2O_2 yields are closely connected with the yellowing degree, induction period and photosensitization of these solutions, dominating as the initiator of coloring.