

年間特集「火」：報 文

反応熱分解ガスクロマトグラフィーによる伝統材料「油団」中の 油脂成分の化学構造解析

石田 康行^{®1}, 尾川 貴子¹, 亀谷 将之¹, 加藤 隆明¹, 武田 邦彦², 大谷 肇³

主に和紙とえごま油から構成され、夏季用の敷物として使用されてきた日本の伝統材料「油団」中の油脂成分の化学構造解析を、有機アルカリ共存下での反応熱分解ガスクロマトグラフィー（反応 Py-GC）により行った。まず、実際に職人により作製されて5年及び45年経過した新旧の油団試料を、有機アルカリの一種である水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）共存下で400℃において反応 Py-GC測定した。いずれのクロマトグラム上にも、油脂の酸化物に由来して生じることが知られている、スベリン酸やアゼライン酸などのジカルボン酸のジメチルエステルが油団に特徴的なピークとして観測された。特に、古い油団試料では、もとのえごま油に由来する脂肪酸成分がほぼ完全に消失したことから、古い油団ではえごま油の酸化がより一層進行し、難分解性の3次元ネットワーク構造が形成していることが示唆された。さらに、100℃で5時間加熱して油脂成分を硬化させた、えごま油及び油団モデル試料の反応 Py-GC測定を通じて、上記のジカルボン酸類が、えごま油の酸化反応を経て形成された3次元ネットワーク構造から主に切り出されていることが実証された。以上の結果から、油団表面上でえごま油の硬化反応が徐々に進行しており、このことが、使用して20～30年経過して強度や撥水性などの諸物性が最適になるという油団のユニークな性質と密接に関係していることが示唆された。

1 緒 言

「油団」とは、何枚も貼り重ねた和紙の表面に乾性油を塗布して作られる、日本の伝統材料の一つである。この油団は優れた強度や防水性などの特性を持つことに加えて、そこに座る者にひんやりとした涼感を与えることから、主に夏季における屋内用の敷物として利用されてきた¹⁾²⁾。かつては、この油団は北陸地方を中心に日本各地で作られ、用いられてきたが、今では同地方においてわずかな数の職人によって作製されているに過ぎない。しかしながら、最近、上述した優れた諸特性もあいまって新聞やテレビなどで油団が紹介される機会も少なくなく、その再評価の機運が高まりつつある。

この油団のユニークな特徴の一つとして、以下に述べるように、極めて長い使用期間を経て、その物性が徐々に向上することが挙げられる。まず、作製直後の油団では、その上に家具を置いた跡が容易に残ってしまったり、水をこ

ぼすと染みになったりするなど、敷物として十分な強度や耐水性を持っているとは言い難い。しかしながら、油団を使用し続けるにつれて、その強度や耐水性が徐々に向上して敷物としての使用に十分耐え得るようになり、製造後20～30年ほど経過したものではそれらの諸物性が最適になることが知られている²⁾。こうした油団の特異的な物性発現の一因として、当時の油団職人たちが、素材の選択やその配合比の決定などの知見を経験的に習得し、それを油団の物性制御に反映させていたことが考えられる。したがって、油団の構成成分の精密化学計測を通じて、その物性発現機構の詳細を明らかにすることができれば、伝統材料の再評価を促進するだけでなく、現代の工業材料に伝統材料の良さを加味した新規材料の創製にもつながると期待される。

これまでに油団を研究対象とした例として、その熱特性を熱伝導度測定や赤外線サーモグラフィーなどを駆使して解析し、油団がそこに座る者に涼感を与える原因の解明を試みた内容が報告されている³⁾。しかしながら、油団の分析を、その構成成分の分子構造や化学組成に注目して行い、それらの経年変化を詳細に追跡した研究例はこれまでに報告されていない。例えば、油団の主な構成成分の一つである乾性油は、油団のほか、和傘などの防水性を向上するために利用されてきたことから、油団の物性発現にも密

[®] E-mail: yishida@isc.chubu.ac.jp

¹ 中部大学応用生物学部応用生物化学科: 487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

² 中部大学総合工学研究所: 487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

³ 名古屋工業大学工学研究科物質工学専攻: 466-8555 愛知県名古屋市中昭和区御器所町

接に関係していることが予想される。一般に、材料中の乾性油やその変性物の分析には、有機溶媒抽出によりマトリックス成分から当該成分を分離した後に、諸クロマトグラフィーにより測定する方法が用いられている。しかしながら、作製してから数十年が経過した油団は入手が容易ではなく、得られる試料量が限定されることが多いため、試料前処理操作を伴う従来の分析法をそのまま適用して油団中の乾性油成分の分子構造の解析を行うことはほとんど不可能である。

こうしたなかで、最近、有機アルカリ共存下での反応熱分解ガスクロマトグラフィー（反応 Py-GC）が、主鎖中に極性基やエステル結合を有する高分子及び天然有機物の構造解析を高感度に行える手法として注目されている^{4)~7)}。この方法は、試料の化学分解を伴う破壊分析法であるものの、微量（数十マイクログラム程度）かつ固体状の試料を、煩雑な試料前処理を行わずに直接分析できるという利点を活かして、貴重な美術品や文化財試料に使用されている油脂類の計測法として広範に用いられている。これまでに、本法により、実際の絵画やその関連素材、及び文化財からごく少量採取した塗料片中の乾性油ベースのニスやバインダーなどの構造解析を行った研究例が報告されている^{8)~12)}。さらに、亜麻仁油やゴマ油などの乾性油を人為的に酸化させた試料を反応 Py-GC 測定して、それらを構成する脂肪酸成分の変性過程を追跡した研究例も報告されてきた¹³⁾¹⁴⁾。例えば、Piccirillo らは、乾性油の一種である亜麻仁油の薄膜をキセノン灯下で一定期間暴露して人為的に酸化劣化させた試料を、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）などの有機アルカリ共存下での反応 Py-GC 測定に供した¹³⁾。その結果得られたクロマトグラム上には、もとの亜麻仁油を構成するパルミチン酸やステアリン酸などの飽和脂肪酸成分に加えて、油脂の2次酸化生成物として生じることが知られている¹⁵⁾。アゼライン酸などのジカルボン酸成分が顕著に観測された。こうして観測されたアゼライン酸成分のピーク強度を指標に用いることにより、亜麻仁油などの乾性油の酸化劣化の程度を評価できることが示された。また、キッチンの換気扇やそのフィルターなどに付着した不溶性の油汚れの分析に TMAH 共存下での反応 Py-GC を適用した例が Tsutsui らによって報告された¹⁶⁾。得られたクロマトグラム上には、スベリン酸やアゼライン酸などのジカルボン酸成分が明瞭に観測され、これらが油汚れの構成成分であることが示された。さらに、トリオレインを 180℃ で 10 時間、空気中で加熱処理した試料の反応 Py-GC 測定も併せて行われ、得られた結果を総合して、上記のジカルボン酸成分が油脂成分の重合に密接に関与していることが示唆された。

そこで本研究では、有機アルカリ共存下での反応 Py-GC を応用して、油団の構成成分の分子構造や化学組成の精密

解析を、特に乾性油とその変性物に注目して行うことを目的とした。ここでは、製造後 5 年程度の比較的新しい油団と製造後数十年が経過した油団をそれぞれ反応 Py-GC 測定し、それらを構成する乾性油及びその変性物の分子構造の差異を詳細に解析することを試みた。さらに、乾性油そのもの、あるいは乾性油と汙紙からなる油団モデル試料をそれぞれ加熱処理して、油脂成分を硬化させた試料を反応 Py-GC 測定に供し、その変性過程の解明を試みた。最後に、これらの結果を総合して、油団の物性発現のメカニズムを、特に使用するにつれて材料特性が向上する現象に注目して明らかにすることを目的とした。

2 実 験

2.1 試 料

試料として、製造後 5 年間及び約 45 年間経過した新旧 2 種類の油団を使用した。これらは実際に油団職人によって製造されたものであり、いずれも乾性油として市販のえごま油を用いて作製された。それらに加えて、えごま油そのもの（太田油脂）と、以下に示す手順で、そのえごま油を汙紙（Qualitative No.1, Whatman 製）に含浸させて調製した油団のモデル試料も併せて測定に使用した。まず、汙紙を 4 等分した小片を、えごま油の 25% クロロホルム溶液で満たしたシャーレ内に入れて、汙紙全体にえごま油溶液を含浸させた。数分後、汙紙を取り出し、空気雰囲気下で 1 時間乾燥させた後、これを油団モデル試料として次節に述べるような加熱処理に供した。

また、反応熱分解用の化学試薬として、アンモニウム塩タイプの有機アルカリである TMAH の 25% メタノール溶液（Aldrich 製）を使用した。この TMAH の反応性に関する特徴として、二重結合を 2 個以上有する多価不飽和脂肪酸成分の異性を誘起するため、それらの高感度検出には不向きであるが、飽和やモノ不飽和脂肪酸成分からなるエステル体については極めて高い反応性を示し、ほぼ定量的にその加水分解を達成できることが挙げられる¹⁷⁾¹⁸⁾。今回、測定対象としたえごま油中には多価不飽和脂肪酸成分が多く含有されているが、実際の油団試料の測定では、それらが複雑な混合系から構成され、さらに強固な架橋構造を形成していることが予想されることと関係して、化学試薬に対して高い反応性が求められたため、本実験ではこの TMAH を試薬に選択して反応 Py-GC 測定を行った。

2.2 えごま油及び油団モデル試料の加熱処理

まず、えごま油については、スライドガラス上にその 100 mg mL⁻¹ クロロホルム溶液を約 200 μL 滴下した後、ドラフト内でクロロホルムを乾燥除去して、えごま油のフィルムを作製した。このフィルム状のえごま油をオープン内にて空気雰囲気下において 100℃ 下で 5~30 時間ま

での任意の時間加熱して、その酸化・硬化を進行させた。また、油団モデル試料についても同様にオープン内にて100℃下で5時間加熱して、そこに含有される油脂成分の酸化・硬化処理を行った。いずれの試料についても、未硬化のまま残存している成分を除去するために、クロロホルムを用いて洗浄した後に反応 Py-GC 測定に供した。

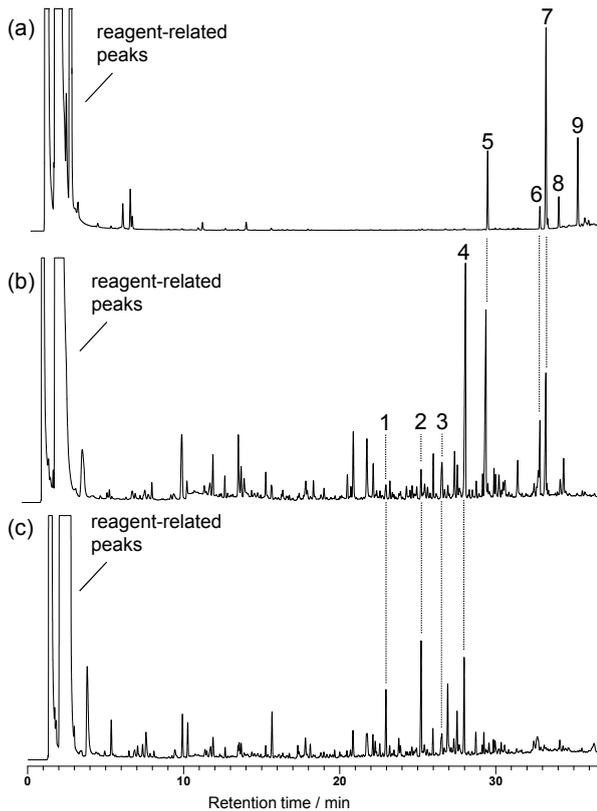


Fig. 1 Chromatograms of (a) perilla oil, (b) new and (c) old yuton samples obtained by thermochemolysis-GC in the presence of organic alkali at 400 °C

See Table 1 for peak assignments.

2.3 反応 Py-GC 測定

反応 Py-GC 測定は、水素炎イオン化検出器 (FID) を備えたガスクロマトグラフ (Agilent GC5890) に縦型加熱熱分解装置 (Frontier Lab, PY2020iD) を直結したシステムを用いて行った。油団の表面をピンセットで削り取って得られた試料片の約 300 μg を白金製試料カップに秤取りし、これにマイクロシリンジを用いて約 3 μL の有機アルカリ溶液を添加した。なお、えごま油そのものを測定する際には、その 10 mg mL⁻¹ クロロホルム溶液の 1 μL を、また硬化させたえごま油及び油団モデル試料については、ピンセットで削って得られた小片のそれぞれ 100 μg 及び 200 μg を試料カップに採取した。次に、この試料及び試薬の入った試料カップを、400 °C に設定した熱分解装置の炉心へと自由落下により導入し、He キャリヤーガス気流中で試料の瞬間的な反応熱分解を行った。分離カラムには、ポリエチレングリコール固定相の金属製キャピラリーカラム (Frontier Lab, Ultra ALLOY - CW, 30 m × 0.25 mm ID, 0.25 μm 膜厚) を用いた。カラム温度は、初期温度 50 °C から、毎分 5 °C min⁻¹ の速度で、220 °C まで昇温操作した。熱分解装置内での反応熱分解により生成した分解物を、He キャリヤーガス (約 50 mL min⁻¹) とともにスプリッターに移送・分割し、分離カラムに対する適正流量 (約 1 mL min⁻¹) をカラムに導入した。クロマトグラム上のピークの同定は主として、熱分解装置を同様に取り付けたガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) (Shimadzu QP5050) を用いて行った。

3 結果と考察

Fig. 1 に (a) えごま油そのもの、製作後 (b) 約 5 年及び (c) 約 45 年がそれぞれ経過した油団を TMAH 共存下でそれぞれ反応 Py-GC 測定して得られたクロマトグラムを示す。また、これらのクロマトグラム上のピークの帰属結果を、脂肪酸成分についてはそれらの省略表記と併せて Table 1 にまとめて示す。まず、Fig. 1 (a) のえごま油のク

Table 1 Identification of the characteristic peaks on the chromatograms shown in Fig. 1 and 2

Peak number	Compound	Structure of the original fatty acid, Ci : j ^{a)}
1	dimethyl derivative of hydroxymethylfurfural	
2	methyl derivative of hydroxymethylfurfural	
3	suberic acid dimethyl ester	diC8 : 0
4	azelaic acid dimethyl ester	diC9 : 0
5	palmitic acid methyl ester	C16 : 0
6	stearic acid methyl ester	C18 : 0
7	oleic acid methyl ester	C18 : 1
8	linoleic acid methyl ester	C18 : 2
9	α-linolenic acid methyl ester	αC18 : 3

a) The number Ci : j, for example, indicates the carbon number i and j double bond(s).

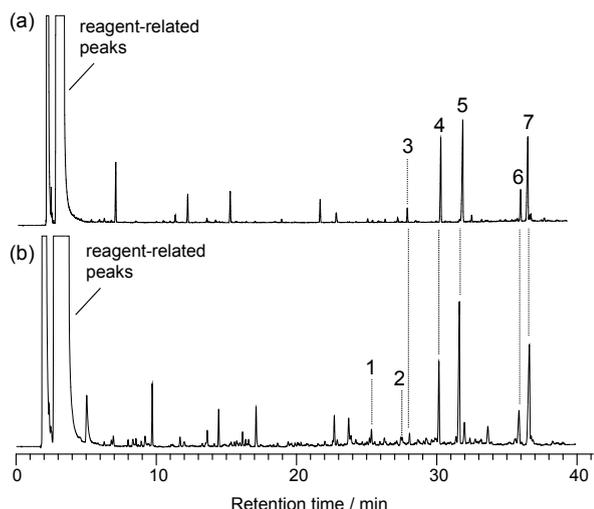


Fig. 2 Chromatograms of (a) perilla oil and (b) yuton model samples cured by heating at 100 °C for 5 h

ロマトグラム上には、試薬由来のピークが溶出した後に5~9を付した一連のピークがはっきりと観測された。これらのピーク群は、有機アルカリ試薬の作用によりえごま油から加水分解とメチル化反応を介して生成した、一連の飽和、モノ不飽和及び多価不飽和脂肪酸のメチルエステルであると同定された。なお、ここで試薬として用いたTMAHは、前述したように多価不飽和脂肪酸成分の定量的な検出には向かないものの、このクロマトグラム上にはリノール酸 (C18:2, ピーク 8) や α -リノレン酸 (C18:3, ピーク 9) が比較的強い強度で観測されており、当該成分を多く含有するえごま油の特徴的な脂肪酸分布をよく反映したピークパターンが得られた。

これに対して、(b)の新しい油団のクロマトグラムでは、これらの多価不飽和脂肪酸成分のピークはほぼ完全に消失したことに加えて、モノ不飽和脂肪酸成分であるオレイン酸メチル (C18:1, ピーク番号 7) の飽和脂肪酸成分 (ピーク番号 5 及び 6) に対する相対ピーク面積も (a) のえごま油の場合と比べて大きく減少した。その一方で、1~4を付したピーク群が油団に特徴的な反応熱分解生成物として新たに検出された。以上の結果から、比較的新しい油団についても、その表面上に塗布されたえごま油の酸化による分解や変性がある程度進行しており、1~4のピーク群はそうした変性物に由来していることが示唆された。これらの1から4のピーク群の帰属をGC/MSにより行った結果、Table 1に示すように、ピーク1と2については紙成分由来のヒドロキシメチルフルフラール類¹⁹⁾、また、ピーク3及び4はそれぞれスベリン酸及びアゼライン酸などのジカルボン酸のジメチルエステル¹³⁾¹⁴⁾であると同定した。それらのうち、後者のジカルボン酸成分は、緒言で述べたように油脂の酸化の進行に伴って形成されること

が知られていることから、えごま油の酸化生成物に由来する反応熱分解物であると考えられる。

さらに、Fig. 1 (c)の古い油団のクロマトグラムにおいては、不飽和脂肪酸成分のみならず飽和脂肪酸成分もほぼ完全に消失したことから、えごま油成分の酸化による分解や変性が著しく進行していることが示された。一方で、(b)のクロマトグラム上にも見られた1~4のピークは古い油団試料にも特徴的な分解物として同様に観測されたが、これらのうち、ジカルボン酸成分のピーク (3 及び 4) については、新しい油団試料の場合よりもピーク強度がかなり減少した。この理由として、以下に述べるように、それらのジカルボン酸類が切り出されてきた元の構造とTMAH間での比較的低い反応性が関係していることが考えられる。古い油団試料の反応熱分解では、測定後の使用カップ中には未反応の固体残渣がある程度認められ、当該試薬による分解反応が十分に進行していないことが分かった。このことから、古い油団試料ではえごま油の酸化が大きく進行しており、難分解性の3次元ネットワーク構造を形成していることが示唆された。すなわち、そうした硬化部分を起源としてジカルボン酸のジメチルエステル類が生じたならば、それらのピーク強度は比較的小さくなると考えられるためである。

そこで、油団試料に特徴的に見られた2種類のジカルボン酸成分が、えごま油の硬化部分に由来していることを一義的に決定するために、えごま油及び油団モデル試料を5時間、空気雰囲気下で加熱処理して油脂成分を硬化させた試料をそれぞれTMAH共存下で反応Py-GC測定した。その結果得られた (a) えごま油及び (b) モデル試料のクロマトグラムをFig. 2にそれぞれ示す。なお、実験の章で述べたように、これらの試料については、未硬化のまま残存している油脂成分を除去するために、クロロホルムを用いて洗浄してから測定に供した。この図に示すように、いずれのクロマトグラムについても、もとのえごま油の場合と比べて一連の不飽和脂肪酸成分のピーク強度が著しく減少した一方で、スベリン酸ジメチル (3) やアゼライン酸ジメチル (4) などのジカルボン酸ジメチルのピーク群が油団試料の場合と同様にはっきりと観測された。さらに、Fig. 3には、硬化させたえごま油試料における、加熱時間に伴う2本のジカルボン酸ジメチル類の相対ピーク強度の変化を示す。ここでは、クロマトグラム上に観測された3種類の脂肪酸成分 (ピーク 5~7) の総面積に対する、2本のジカルボン酸成分 (ピーク 3 と 4) のそれとの比率から相対面積を算出した。この図に示すように、処理時間が長くなるにつれて、ジカルボン酸成分の相対強度は徐々に増加した。これらの結果から、スベリン酸やアゼライン酸などのジカルボン酸のジメチルエステル類は、えごま油が酸化しながら硬化した部分を起源として生じていることが実験的

に明らかになり、それらの相対強度は油脂の硬化反応の進行度を評価する良い指標になることが分かった。

最後に、以上の結果と Velasco らの報告¹⁵⁾を基にしてまとめた、加熱処理の過程でえごま油成分からジカルボン酸成分が形成する経路と、その部分から反応熱分解により、当該成分が切り出される過程を Fig. 4 に示す。この図に示すように、脂肪酸成分から、アルコキシラジカルを経て2次酸化物であるアルデヒドが生じ、さらにそれが酸化されてカルボキシル基が形成されることが報告されている¹⁵⁾。この過程でアルコキシラジカルやそれが分解して生じるアルキルラジカル等のフリーラジカル同士の再結合により、脂肪酸残基の架橋反応が進行することが知られてい

るが²⁰⁾、今回のえごま油や油団モデル試料を用いた実験結果から、カルボキシル基を起点とした重縮合も競争的に進行し、この反応も不溶性の油脂硬化物の形成にかなりの程度関与している可能性が示された。このジカルボン酸成分は油団試料の反応 Py-GC 測定においても、特徴的な反応熱分解生成物として明瞭に観測された。したがって、油団の表面上でも、上述したようなえごま油成分の硬化反応が進行し、その結果、油脂を起源とする3次元ネットワーク構造が徐々に形成され、このことが製造後数十年を経て、耐水性や強度など諸物性が最適となるという油団のユニークな物性発現の要因となっていることが示唆された。

4 結 言

有機アルカリ共存下での反応 Py-GC 測定を通じて、油団の表面上では油脂がかなりの程度酸化されており、特に製造後45年が経過した古い油団では、そのクロマトグラムにおいて脂肪酸成分が完全に消失するに至るまで、その変性が著しく進行していることが分かった。その一方で、いずれの油団についても、スベリン酸やアゼライン酸などのジカルボン酸成分が油脂の変性物として明瞭に観測された。これらのジカルボン酸成分は、沔紙とえごま油からなる油団モデル物質を加熱処理した試料でも明瞭に検出されたことから、当該成分の起源は、えごま油が酸化されて形成された3次元ネットワーク構造であることが実証された。こうした硬化機構を経て、油団の表面上にも油脂由来のネットワーク構造が形成されており、このことが油団の

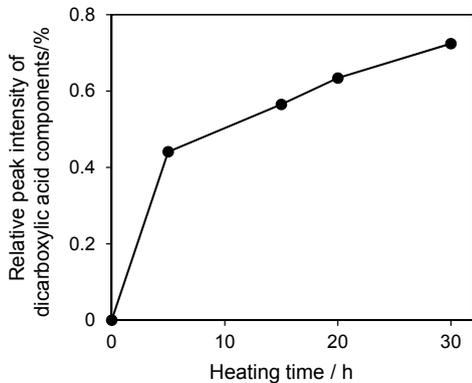


Fig. 3 Changes in the relative peak intensities of dicarboxylic acid dimethyl esters with the heating time

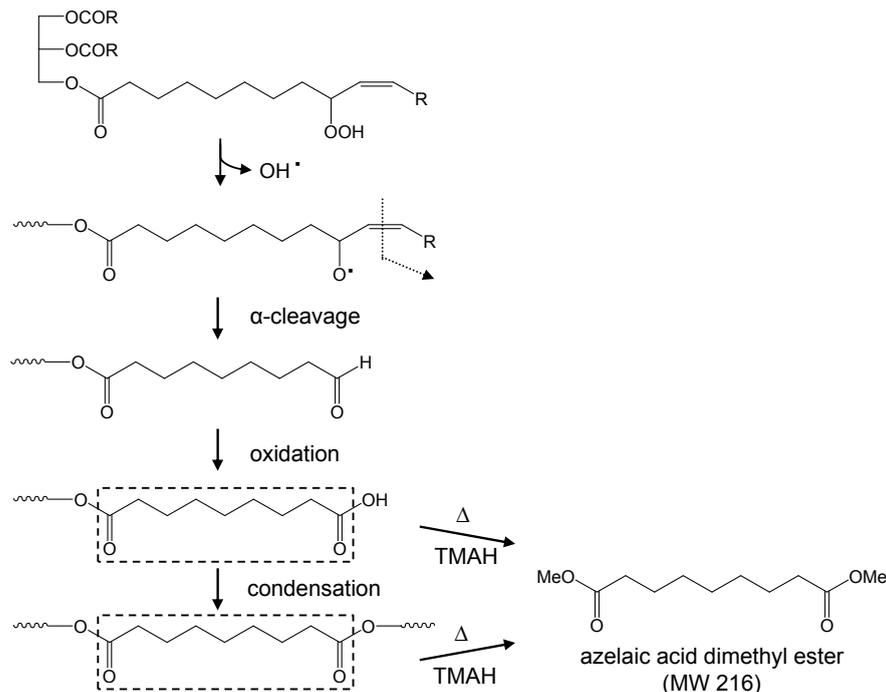


Fig. 4 Formation pathway of dicarboxylic acid components during the oxidation of perilla oil and its characteristic thermochemolysis product

諸物性の発現に密接に関連していることが推定された。今後、製造時期の異なる油団試料を系統的に分析することを通じて、その表面での硬化反応の進行と物性発現の間の関連性を一義的に決定することを展望している。

謝 辞

本研究の一部は、フロンティアラボ研究助成金、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (C) (23615007) と (B) (23350032)、笹川科学研究助成、及び中部大学特別研究費 A (24IM05A) の援助を受けて実施した。

文 献

- 1) エスピービー編：“職人一伝えたい日本の魂”，(2001)，(三交社)。
- 2) 武田邦彦：“自然に学ぶ材料プロセッシング”，名古屋大学 21 世紀 COE「自然に学ぶ材料プロセッシングの創成」教科書編集委員会編，p. 330 (2007)，(三共出版)。
- 3) 宮原康弘，水野孝志郎，石川朝之，武田邦彦：マテリアルライフ学会誌，**21**，33 (2009)。
- 4) J. M. Challinor： *J. Anal. Appl. Pyrolysis*，**61**，3 (2001)。
- 5) S. Tsuge, H. Ohtani：“*Applied Pyrolysis Handbook second edition*”，Edited by T. P. Wampler, p. 249 (2007)，(CRC Press)。
- 6) F. Shadkami, R. Helleur： *J. Anal. Appl. Pyrolysis*，**89**，2 (2010)。
- 7) 石田康行，大谷 肇：ぶんせき (*Bunseki*)，**2012**，515。
- 8) J. Dron, R. Linke, E. Rosenberg, M. Schreiner： *J. Chromatogr. A*，**1047**，111 (2004)。
- 9) V. Pitthard, P. Finch, T. Bayerová： *J. Sep. Sci.*，**27**，200 (2004)。
- 10) V. Pitthard, S. Stanek, M. Griesser, T. Muxeneder： *Chromatographia*，**62**，175 (2005)。
- 11) F. Cappitelli, F. Koussiaki： *J. Anal. Appl. Pyrolysis*，**75**，200 (2006)。
- 12) K. Sutherland： *J. Chromatogr. A*，**1149**，30 (2007)。
- 13) A. Piccirillo, D. Scalarone, O. Chiantore： *J. Anal. Appl. Pyrolysis*，**74**，33 (2005)。
- 14) G. Chiavari, D. Fabbri, S. Prati： *J. Anal. Appl. Pyrolysis*，**74**，39 (2005)。
- 15) J. Velasco, S. Marmesat, G. Marquez-Ruiz, M. C. Dobarganes： *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*，**106**，728 (2004)。
- 16) T. Tsutsui, M. Natsuhara, K. Yamada, Y. Tanizawa： *J. Surfact. Deterg.*，**10**，53 (2007)。
- 17) Y. Ishida, S. Wakamatsu, H. Yokoi, H. Ohtani, S. Tsuge： *J. Anal. Appl. Pyrolysis*，**49**，267 (1999)。
- 18) Y. Ishida, M. Katagiri, H. Ohtani： *J. Chromatogr. A*，**1216**，3296 (2009)。
- 19) S. C. Moldoveanu：“*Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*”，p. 237 (1998)，(Elsevier)。
- 20) H. Wexler： *Chemical Reviews*，**64**，591 (1964)。

Chemical Structural Analysis of Oil Components in Japanese Traditional Carpet “Yuton” by Thermochemolysis-Gas Chromatography in the Presence of Organic Alkali

Yasuyuki ISHIDA^{®1}, Takako OGAWA¹, Masayuki KAMEGAI¹,
Takaaki KATO¹, Kunihiko TAKEDA² and Hajime OHTANI³

[®] E-mail : yishida@isc.chubu.ac.jp

¹ Department of Biological Chemistry, College of Bioscience and Biotechnology, Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501

² Chubu Institute for Advanced Studies, Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501

³ Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555

(Received May 31, 2012 ; Accepted August 24, 2012)

Thermochemolysis-gas chromatography (thermochemolysis-GC) in the presence of organic alkali was applied to a structural analysis of oil components in Japanese traditional carpet “yuton”, consisting mainly of Japan paper and perilla oil. At first, yuton samples after 5 and 45 years of manufacture by craftsmen were subjected to thermochemolysis-GC in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) at 400 °C. The resulting chromatograms of both yuton samples commonly showed two characteristic peaks of dimethyl esters of dicarboxylic acids, such as suberic and azelaic acids, which had been reported to be the typical thermochemolysis products from oxidized drying oils. Particularly, in the chromatogram of the older yuton sample, the fatty acid components derived from the original perilla oil were almost missing, while the dicarboxylic acid components were observed as slightly weaker peaks than those in the case of the newer one. This observation suggests that the refractory network structures were formed through promoted oxidation of perilla oil components in the older yuton. Furthermore, it was revealed that these dicarboxylic acid components originated from the network structures based on thermochemolysis-GC measurements of perilla oil samples cured by heating for 5 hours at 100 °C. These results suggest that the network structures of oxidized oil components are formed on the surface of actual yuton increasingly over prolonged periods of time, which in turn give rise to the unique property that its strength and repellency become the highest after 20 – 30 years of use.

Keywords : Japanese traditional carpet ; Yuton ; thermochemolysis-gas chromatography ; organic alkali ; perilla oil ; dicarboxylic acid ; oxidation.