

りんご樹皮抽出液による羊毛への無媒染染色

天然染料の吸着状態の観測と染着過程の定量的な解析

西川久美子 教育学研究科教科教育専攻

勝木明夫 理数科学教育講座

Mordant-free dyeing of sheep wool using apple bark extraction

Observation of the adsorption state and quantitative analysis of the dyeing dynamics of natural dyes

Kumiko NISHIKAWA and Akio KATSUKI: Faculty of Education, Shinshu University

Keywords: natural dye, absorption spectrum, diffuse reflectance spectrum, infrared spectrum, dyeing rate, adsorption isotherm

Abstract: We studied the adsorption process of the dye, which was extracted from apple bark, into wool serge without mordant, and interpreted the dynamics of the dyeing. The result of pH dependence of the UV-vis spectra showed that the dye was assigned to polyphenols, and that it adsorbed on wool fibre as phenolate-anion-like species. The concentration of dye molecules which distributed to ca two micrometers from the wool fibre surface was under the detection sensitivity of the ATR method, according to the comparison of IR spectra between undyed wool and the dyed one. The result of the time dependence of the dyeing process showed that the dyeing reaction constants and the equilibrium adsorption concentration increased over the double with an increase in dyeing temperature from 55 °C to 80 °C. The adsorption isotherm plot of the dyeing showed that the number of dye-sites increased with an increase in dyeing temperature. We propose the quantitative analysis method of the dyeing using natural dyes.

1 緒言

天然植物染色を用いた応用例は多くの報告があるが、基礎的な研究については、その重要性にもかかわらず、実験的な困難のためにほとんど報告がない^{1)~3)}。一方、近年、環境負荷の少ない染色として、廃材を色素材に利用し、無媒染条件での染色が行われてきた。しかし、これまでの天然植物染料を用いた染色は、濃色化のための方法に経験的なものが多く、科学的根拠が不十分であった。

そこで本研究では天然色素の色素材として、地域の特色を生かし、長野県で大量に廃棄されるりんごの剪定枝を用いて、りんご樹皮抽出液を調製し、環境への負荷低減を考慮に入れ、羊毛への無媒染条件での染色を行った。この染色過程の基礎研究として、りんごの剪定枝樹皮の抽出液に含まれる主成分色素の化学構造の推測、羊毛への染着状態の評価、および染色現象の定量的な解析を行い、染着状態、染着過程を明らかにすることを目的とした。また、本実験では、染色布の評価を拡散反射スペクトルを用いた非破壊的な方法で定量的に解析することにした。

2 実験方法

(1) りんご樹皮抽出液の調製方法

色素材の原料として、民間のりんご園で2004年4月に剪定したりんごの枝を用いた。これを雨を避けた風通しの良い場所で14日以上乾燥させた後、直径2 cm前後のものの表皮を小刀で削り、色素材とした。

抽出液は以下の手順で得た。りんご樹皮9 gを抽出用溶媒200 mLの中に入れ、ウォーターバスを用いて100 °Cで30分間煮沸した。放冷後、不溶分(セルロース等)をろ過して除いた溶液を抽出液とした。抽出用溶媒として蒸留水と5 %炭酸カリウム水溶液の2種類を用いた。それぞれの抽出液のpHは、7.0および13.8である。以後、蒸留水で抽出した抽出液を抽出液(中性条件)、5 %炭酸カリウム水溶液(和光一級)で抽出した抽出液を抽出液(アルカリ性条件)と呼ぶことにする。

(2) 染色布調製方法

ネジロキャップ付き三角フラスコ(容量:50 mL)にりんご樹皮抽出液(アルカリ性条件)20 mLと試料布として5 cm×5 cmの羊毛サージ(中尾フィルター工業株式会社)を入れ、恒温振とう器(ヤマト科学株式会社製BT-47)内で振とう数120 rpmにて染色を行った。浴比は1:32、染色のpHは13.8である。染色温度は、55, 65, および80 °C、染色時間2.5分~92時間の条件とした。染色温度は恒温槽を用いて設定し、あらかじめ、抽出液のみを入れたフラスコを30分以上恒温槽内に入れた後、試料布を入れた。染色後、40 mLの蒸留水で1分間すすぎ、ろ紙上にて風乾した。

(3) 染色布の評価方法

抽出液の吸収スペクトルの測定には、紫外可視分光光度計(Shimadzu UV-2450)を用いた。染色布の反射率 R の測定には、積分球付属装置(Shimadzu ISR-240A)を設置した紫外可視分光光度計を用いた。なお、積分球付属装置の観測可能波長領域は240 nm~800 nmである。得られた反射率 R を(1)式を用いてKubelka-Munk関数 $F(R)$ に換算した。

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (1)$$

通常、散乱係数 S の波長依存性はほとんど無視できるので、 $F(R)$ は吸光係数 K に比例すると考えられる。また、散乱係数 S は吸着媒体のそれに近似できるので、未染色布に吸着した色素のKubelka-Munk関数 $F(\text{色素})$ は染色布、未染色布それぞれのKubelka-Munk関数から以下のように求めた。

$$F(\text{色素}) \cong F(\text{染色布}) - F(\text{未染色布}) \cong \text{色素の}(K/S) \quad (2)$$

この値を観測波長に対してプロットし、染色布中の色素の吸収スペクトルに相当する拡散反射スペクトルを得た。

赤外分光光度計(Shimadzu FTIR-8400S)に水平型全反射吸収測定装置(Shimadzu ATR-8200H)を設置し、全反射吸収測定法(ATR)法によって羊毛サージの未染色布と染色布の赤外(IR)スペクトルを測定した。使用したATRプリズムはセレン化亜鉛製であり、反射数は10である。このとき、観測波長領域800~4000 cm^{-1} で屈折率1.40の試料条件では、赤外光の侵入深度が2.1 μm から0.4 μm の間となる。

3 結果と考察

(1) 色素の羊毛への吸着状態の評価

1) 抽出液の紫外可視吸収スペクトル

Fig. 1に種々の条件下での抽出液の吸収スペクトルを示す。試料濃度はいずれも抽出液原液を1/100

に希釈したものである。抽出液（中性条件）水溶液の吸収スペクトル（——）の最大吸収波長が 284 nm であるのに対し、抽出液（中性条件）を炭酸カリウム水溶液で希釈して炭酸カリウム濃度が 5% になるように濃度調製した試料の吸収スペクトル（- - - -）は 325 nm へと長波長側へシフトする傾向が見られた。また、吸光度も約 1.05 倍増加することがわかった。なお、5% 炭酸カリウム水溶液の pH は 13.8 である。また、比較のために 5% 塩化カリウム水溶液を測定したところ、スペクトル全体の形状にほとんど変化が見られなかった。このことから pH がアルカリ性であるため、長波長シフトし、吸光度が増加したと推測される。

一般に、フェノール類がアルカリ性条件でフェノレート型陰イオンを形成するため、吸収スペクトルは長波長側へシフトし、吸光度が増加することが知られている⁴⁾。また、りんご樹皮抽出液に含まれる主成分色素は、小林らによってポリフェノール類であるタンニン系化合物と帰属されている⁵⁾。本実験においても、カラムクロマトグラフィーによる単離を行い、赤外分光法およびプロトン核磁気共鳴分光法の測定結果から、基本構造はポリフェノール類であることが確認された。これらのことから、りんご樹皮抽出液中の主成分色素はポリフェノール類であり、水酸基（-OH 基）が羊毛繊維への主な吸着部位と考えられる。また、アルカリ性条件では、325 nm に吸収極大を示すフェノレート型陰イオンになっていると考えられる。

2) 染色布の拡散反射スペクトル

染色布の拡散反射スペクトルを測定し、溶液系の吸収スペクトルとの比較を行った。Fig. 2 に染色布（染浴温度 80 °C、染色時間 60 分）の拡散反射スペクトル（- - - -）と抽出液（アルカリ性条件）（——）の吸収スペクトルを比較して示す。抽出液（アルカリ性条件）の吸収スペクトルを、抽出液（中性条件）を炭酸カリウム水溶液で希釈した試料の吸収スペクトル（Fig. 1（- - - -））と比較すると、320 nm より短波長側に新たな吸収が現れており、中性条件で抽出した成分と別の成分も現れることがわかった。なお、この条件でも主成分はポリフェノール類であるタンニン系化合物であることが確認された。ただし、染色布の拡散反射スペクトルの値は吸光係数に散乱係数の逆数がかけられた K/S 値であり、光路長が染色布の表面の一部（布の厚さ約 0.5 mm）であるのに対し、抽出液の吸収スペクトルの値は吸光度（Abs）であり、光路長は 10 mm であるため、スペクトル形状についてのみ議論する。なお、染色布のスペクトルについて、250 nm より短波長側は羊毛自体の K/S 値が大きいため、観測できなかった。300 nm より長波長側では、染色布の拡散反射スペクトルは抽出液中の

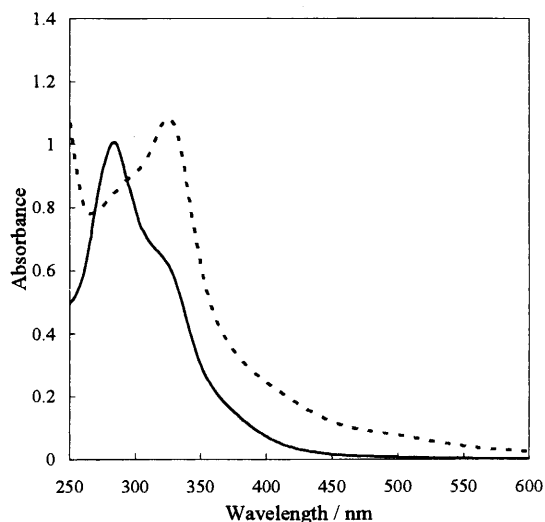


Fig. 1 UV-vis absorption spectra of the extraction of apple bark with distilled water. ——: the aqueous solution, - - - -: the 5% potassium carbonate solution.

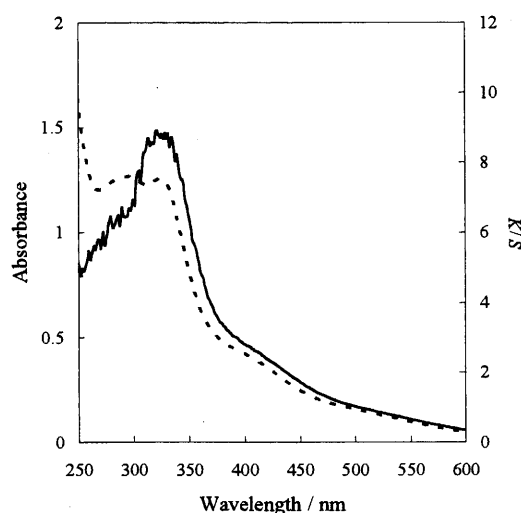


Fig. 2 A Diffuse reflectance spectrum of dyed wool serge and a UV-vis absorption spectrum of the extraction of apple bark. ——: the dyed wool serge, - - - -: the extraction with 5% potassium carbonate solution (diluted by 1/100).

色素の吸収スペクトルをほぼ反映していることがわかる。また、染色布の拡散反射スペクトルと抽出液の吸収スペクトルは、ともに 350 nm 付近でメインピークが観測された。このことから、染色布上の色素はアルカリ性条件の抽出液中の色素分子とほぼ同じ構造、すなわち、フェノラート型陰イオンに近い状態をとり、羊毛の陽性部位（ペプチド結合の N-H の H、または置換基内の陽性部位）とイオン結合的に吸着していると推察される。

3) IR による羊毛表面の評価

未染色布と染色布（染浴温度 80 °C、染色時間 30 分）の IR スペクトルを Fig. 3 に示す。両試料とも 3270 cm^{-1} 付近に N-H 伸縮振動、1630 cm^{-1} に C=O 伸縮振動（アミド I 吸収帯）、1500 cm^{-1} に C-N 伸縮振動および N-H 変角振動（アミド II 吸収帯）が観測された。これらの吸収帯から、羊毛試料がアミド構造（-CONH-）を持っていることがわかる。さらに、2930 cm^{-1} と 2870 cm^{-1} にメチレン基の C-H 伸縮振動が観測された。以上の結果は一般に知られている羊毛の分子構造（Fig. 4）と対応している。しかし、ジスルフィド結合（-CH₂S-SCH₂-）に関する情報は得られなかった。これは、S-S 結合の伸縮振動が赤外活性でないためと考えられる。

羊毛繊維の直径は、例えばメリノ種で平均 16 μm と報告されている⁹⁾。ATR 法を用いた場合、測定波数領域の赤外光の侵入深度は試料表面から約 2 μm 以下と見積もられていることから、羊毛繊維の表面を測定していることになる。りんご樹皮抽出液中の主成分の色素はポリフェノール類であることから染色布の IR スペクトルにおいて、比較的吸収強度がある芳香環の伸縮振動およびフェノール特有の C-O 伸縮振動の領域に新たな吸収が現れることが期待された。しかし、IR スペクトルにおいて未染色布と染色布には違いがほとんど見られず、差スペクトルでも新たな IR 吸収が観測されなかったことから、本研究の染色条件では羊毛表面から 2 μm までの色素濃度は ATR 法の検出感度以下しか含まれていないことがわかった。

(2) 色素の羊毛への吸着過程のダイナミクスの評価

1) 染色の時間変化

Fig. 5 は各染色時間における染色布（染浴温度 80 °C）の拡散反射スペクトルである。染色時間が 16 分以降では、染色時間が長くなるにつれて、スペクトルの形状をほぼ一定に保ったまま濃色化したことがわかった。すなわち、長時間の染色においても色素の吸着状態は変化していないといえる。また、Kubelka-Munk 関数は散乱係数が著しく変化したとき、観測波長が色素のみ吸収する長波長領域から色素

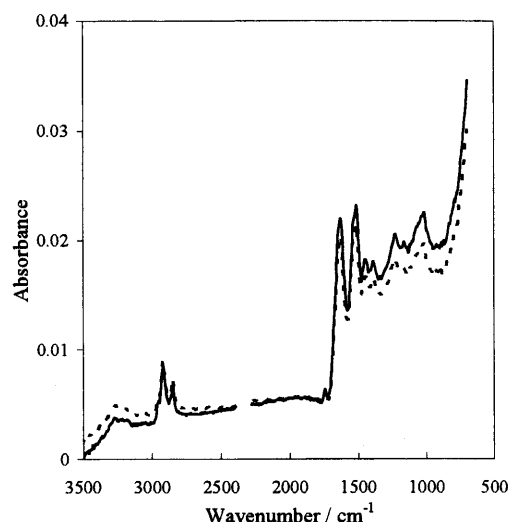


Fig. 3 IR spectra of the undyed and the dyed wool serge. —: the dyed wool serge, ·····: the undyed wool serge.

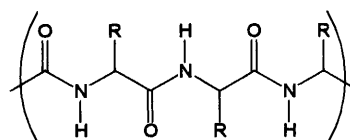


Fig. 4 Molecular structure of wool fibre.

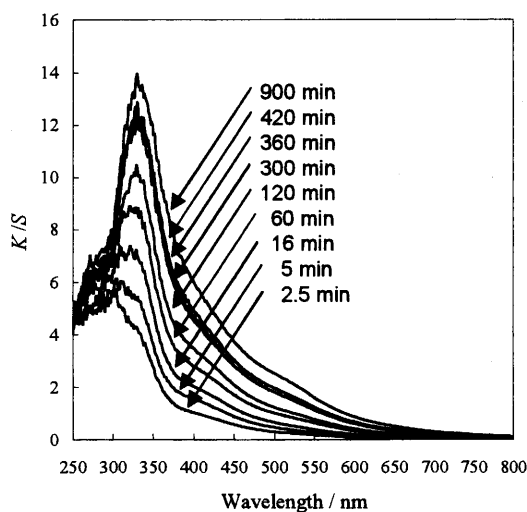


Fig. 5 Dyeing time dependence of diffuse reflectance spectra of the dyed wool serge. The numbers express the dyeing time.

と羊毛両方が吸収する短波長領域までまたがる場合、スペクトルの形状も変化すると考えられるが、ここではスペクトル形状に大きな変化が観測されなかったことから、布表面の変化によるスペクトルへの影響は小さいと近似した。

早い時間領域（2.5 および 5 分）では、拡散反射スペクトルのピークが 300 nm と短波長側にあることから、フェノール型の色素も存在していることを示唆している。この染色時間では、まだ、吸着は不安定であると考えられる。

染色では可視領域を問題とすること、および 420 nm 以降の観測波長では羊毛自身の K/S 値がほぼ零であることから 420 nm の K/S 値を染色布上の色素濃度を反映する代表値とした。Fig. 5 の 420nm における K/S 値を染色時間に対してプロットしたのが Fig. 6 (■) である。染浴温度 55 °C (●) および 65 °C (▲) の値も示す。ちなみに、通常の色差計で得られる明度 L^* から求めた染着率も同様の染色時間依存性を示すことを確認した。しかし、スペクトルの形状が染色時間によって変化する場合、 K/S 値の方が波長依存性がわかること、および染色布上の色素濃度を正確に反映することから利点が多いと考えられる。

2) 染色速度曲線

これまで、天然染料を用いた染色過程について定量的に解析を行った例は少ない。その理由として、天然染料は混合物であるため、主要色素の初期濃度がわからないこと、混合物がゆえに温度依存性、pH 依存性も単純な振る舞いを示さないことがあげられる。本研究では、できるだけ観測系および適用するモデル系を単純化して、定量的な解析を試みた。通常、染色過程は複雑な素過程を含むため、一般的な理論式は難しい。このため、本研究では速度曲線を吸着初期段階（120 分以前）の K/S の速い立ち上がりと吸着後期段階（120 分以降）の緩やかな増加に分け、吸着後期段階について、解析を行った。色素分子が吸着する過程を以下のように簡略化して考察する。

$$D_S \rightleftharpoons D_F \quad (3)$$

ここで D_S は、抽出液中の色素、 D_F は、繊維上の色素を表す。吸着および脱着過程は一次反応とし、吸着過程の速度定数を k_1 、脱着過程の速度定数を k_{-1} とする。

繊維上の色素濃度 $[D_F]$ についての反応速度式は以下ようになる。

$$-\frac{d[D_F]}{dt} = k_{-1}[D_F] - k_1[D_S] \quad (4)$$

ここで $[D_S]$ は抽出液中の色素濃度である。平衡状態のときの抽出液中の色素濃度および繊維上の色素濃度をそれぞれ $[D_S]_{\infty}$ および $[D_F]_{\infty}$ とすると、

$$[D_S] + [D_F] = [D_S]_{\infty} + [D_F]_{\infty} \quad (5)$$

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[D_S]_{\infty}}{[D_F]_{\infty}} \quad (6)$$

が得られる。(5) および (6) 式を使って (4) 式の $[D_S]$ を消去すると、

$$-\frac{d[D_F]}{dt} = (k_1 + k_{-1})([D_F] - [D_F]_{\infty}) \quad (7)$$

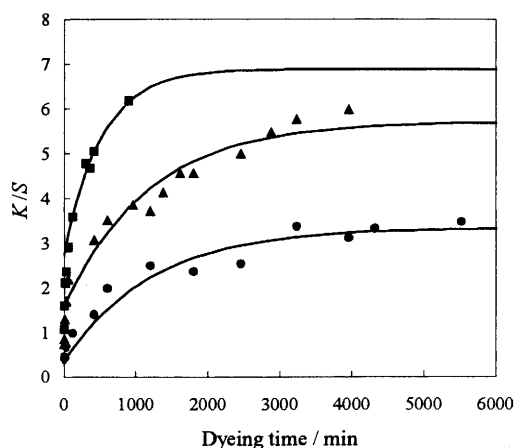


Fig. 6 Dyeing time dependence on the K/S value of the dyed wool serge at various temperature conditions. ●: 55 °C, ▲: 65 °C, ■: 80 °C (the data were plotted until the dyeing time 900 min). Each solid line represents calculated values using Eq. (10).

(7)式を解くと、以下ようになる。

$$[D_F] = [D_F]_{\infty} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (8)$$

速度定数項を $k = k_1 + k_2$ と簡単にすると

$$[D_F] = [D_F]_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

となる。すなわち、繊維上の色素濃度は、指数関数で表されることがわかる。これは、

経験的によく用いられる Langmuir 型の吸着速度式に対応する。本研究では、(9)式を元に、吸着後期段階(120分以降)について染色布の色素濃度の時間変化の最適化を行った。実際に用いる値は 420 nm の K/S 値であるため、速い立ち上がり分を含めて(9)式を書き直すと

$$(K/S) = \{ (K/S)_{\infty} - base \} (1 - e^{-kt}) + base \quad (10)$$

になる。120分以前の速い立ち上がり分は $base$ に含まれている。 $(K/S)_{\infty}$ は平衡状態の時の K/S 値である。Table 1 に最小二乗法を用いて各染浴温度における種々のパラメータを最適化した結果をまとめた。Fig. 6 に各染浴温度において(10)式を用いて種々のパラメータを最適化して得られた染色速度曲線を実線で示す。実験値とよく一致していることがわかる。なお、染浴温度 80 °C の条件で染色時間が 1500 分以降では、布の損傷が激しく正確な K/S 値を求めることが困難であったため、この条件で得られたデータは考慮しなかった。染浴温度が 55 °C から 80 °C へ上昇するにつれて、立ち上がりの速度定数 k および平衡状態時の K/S 値が 2 倍以上に増加、 $base$ も約 8 倍に増加したことがわかった。これらの結果は、染浴温度が高くなるにつれて、反応過程が速くなるため、立ち上がりの速度定数 k が増大したことを示す。また、染色時間 120 分以前の速い立ち上がりを示す $base$ 値も増大していることから、繊維内部への速い拡散がより起こりやすくなっていると考えられる。平衡状態時の K/S 値の増加については、次節(吸着等温線)で詳細に検討する。

3) 吸着等温線

本節では、天然染料を用いた染色過程の吸着等温線を求めた。

速度曲線で吸着後期段階に指数関数が当てはまったことより、簡単なモデルであることから確認が容易であること、また経験的によく用いられる式であることから以下の Langmuir の吸着等温線の式をもとにした⁸⁾。

$$[D_F]_{\infty} = \frac{K[S_F][D_S]}{1 + K[D_S]} \quad (11)$$

ここで、 K は吸着平衡定数、 $[S_F]$ は飽和色素濃度である。

本研究の測定条件では、繊維中の平衡色素濃度 $[D_F]_{\infty}$ および $[S_F]$ の K/S 値がわかる状態である。また、抽出液中の色素濃度 $[D_S]$ は、天然染料のため正確な濃度を見積もることが困難である。そこで、抽出液の色素濃度を 1 としたときの相対濃度 $[D_{SR}]$ を定義する。

$$[D_{SR}] = \frac{[D_S]}{[D_S]_0} \quad (12)$$

ここで $[D_S]_0$ は抽出液原液の色素濃度である。このとき原液の相対色素濃度は 1 となる。 K/S 値と相対濃度 $[D_{SR}]$ を用いて(11)式を書き直すと

$$(K/S)_{\infty} = \frac{K[D_S]_0 (K/S)_{FS} [D_{SR}]}{1 + K[D_S]_0 [D_{SR}]} \quad (13)$$

ここで $(K/S)_{\infty}$ および $(K/S)_{FS}$ は、それぞれ繊維中の平衡色素濃度 $[D_F]_{\infty}$ および飽和色素濃度 $[S_F]$ の K/S 値である。Kubelka-Munk 関数の散乱係数は約分されて消去される。(13)式から抽出液原液の色素濃度

Table 1. The optimal values of dyeing rate constant, equilibrium K/S , and base values

染浴温度	k / min^{-1}	$(K/S)_{\infty}$	base
55 °C	8.30×10^{-4}	3.34	0.34
65 °C	8.52×10^{-4}	5.72	1.58
80 °C	19.6×10^{-4}	6.88	2.75

$[D_s]_0$ と Kubelka-Munk 関数の散乱係数がわかれば吸着平衡定数 K および飽和濃度 $[S]_F$ を見積もることができる。また、それらの値が不明でも相対値を用いて結果を比較することができる。

本研究では、抽出液の量、および試料布の大きさ (5 cm × 5 cm) から、抽出液中の色素濃度の染色前後の濃度変化は非常に小さいとした。すなわち、吸着平衡状態の抽出液の濃度は初期濃度と同じであると近似した。また、前節の染色速度曲線の結果から各温度条件において平衡状態に到達する時間を見積もった。すなわち、55 °C では、染色時間 48 時間、65 °C では、染色時間を 30 時間、80 °C では、染色時間 15 時間で平衡状態に達したものとした。

Fig. 7 に染浴温度 55, 65, および 80 °C の吸着等温線を示す (●: 55 °C, ▲: 65 °C, ■: 80 °C)。横軸は抽出液の相対濃度 $[D]_{SR}$ 、縦軸は染色布の K/S 値である。染浴温度が上がるにつれて、全体的に吸着濃度が大きくなっていることがわかる。また、65 °C および 80 °C では、色素濃度が増加するにつれて K/S 値が一定になる傾向が見られた。

(13)式を用いて最小二乗法により各染浴温度における種々のパラメータを最適化した結果を Table 2 にまとめた。Fig. 7 に各染浴温度において(13)式を用いて種々のパラメータを最適化して得られた吸着等温線を実線で示す。実験値とよく一致していることがわかる。

吸着等温線の最適化の結果、染浴温度が 55 °C から 80 °C へ上昇するにつれて、吸着平衡定数および繊維中の飽和色素濃度が 2 倍以上に増加していることがわかった。通常、飽和色素濃度は温度に依存しない。また、吸着現象は発熱過程なので、一般に染浴温度が高くなるにつれて吸着平衡定数が小さくなる。しかし、本研究の結果は逆である。これは染色条件がアルカリ性であるため、染浴温度が高くなるにつれて繊維内の結合が切断されて吸着点濃度が増加したことを示している。したがって、吸着平衡定数も大きくなったと考えられる。

4) 染色速度曲線と吸着等温線の 3 次元プロット

染色速度曲線(10)式と吸着等温線(13)式をまとめると以下の式になる。

$$(K/S) = \left(\frac{K[D_s]_0 (K/S)_{FS} [D]_{SR}}{1 + K[D_s]_0 [D]_{SR}} - base \right) (1 - e^{-kt}) + base \quad (14)$$

染浴温度 80 °C について、これまで最小二乗法を用いて最適化して得られた最適値を(14)式に代入し、得られた結果を Fig. 8 に示す。平衡状態に到達した染色時間以降について、染色速度曲線と吸着等温

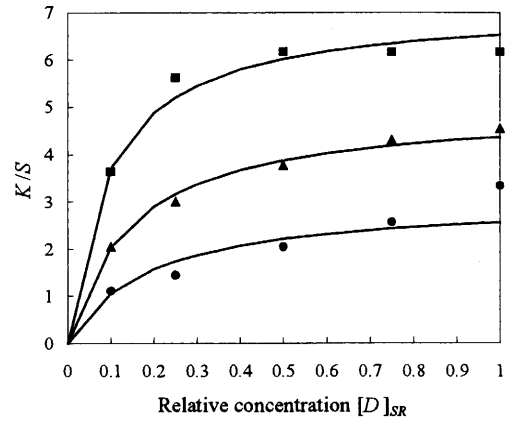


Fig. 7 Adsorption isotherm of the dye on wool serge at 55, 65, and 80 °C. ●: 55 °C, ▲: 65 °C, ■: 80 °C. Each solid line represents calculated values using Eq. (13).

Table 2. The optimal values of dyeing equilibrium constant, and saturation K/S values

染浴温度	$K[D_s]_0$	$(K/S)_{FS}$
55 °C	5.35	3.04
65 °C	6.89	5.00
80 °C	10.8	7.14

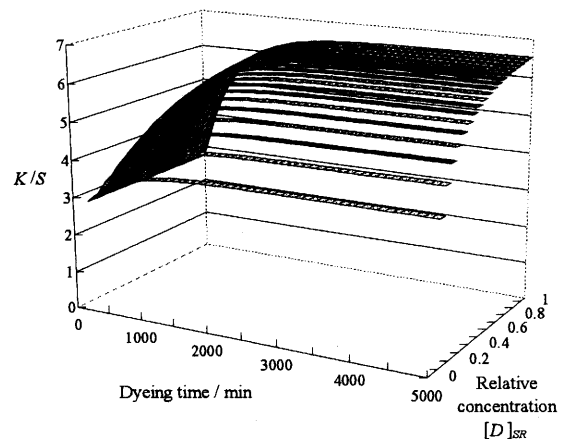


Fig. 8 3-Dimensional plot of dyeing rate and adsorption isotherm. Each solid line represents calculated values using Eq. (14).

線を組み合わせることで、染色現象のより定量的な解析が可能になると思われる。

4 結論

りんご樹皮抽出液の紫外可視吸収スペクトルと染色布の拡散反射スペクトルとの比較から、抽出液の主成分色素はポリフェノール類であることがわかった。また、この色素は中性種フェノール型ではなく、フェノラート型陰イオンとして吸着していることがわかった。このことから主成分色素は羊毛繊維の陽性部位（ペプチド結合の N-H の H、または置換基内の陽性部位）とイオン結合的に吸着していると推測された。

未染色布と染色布の赤外分光吸収スペクトル(ATR法)において両者の違いが見られないことから、本研究の染色条件では羊毛表面から 2 μm までの色素濃度は ATR 法の検出感度以下しか含まれていないことがわかった。

染色布の拡散反射スペクトルの時間変化から、主要色素はフェノラート型陰イオンの吸着構造を変えることなく、その吸着色素濃度を増加させていることがわかった。この吸着過程の時間変化は、急激な立ち上がりを示す 120 分までの吸着初期段階と穏やかな濃色化を示す 120 分以後の吸着後期段階に分けられ、吸着後期段階は Langmuir 型の指数関数に従うことがわかった。染色速度定数は温度に依存し、80 $^{\circ}\text{C}$ の吸着速度定数は 55 $^{\circ}\text{C}$ の吸着速度定数の 2 倍以上になることがわかった。

吸着等温線の実験において、一般に知られている染色現象とは逆に、染浴温度が 55 $^{\circ}\text{C}$ から 80 $^{\circ}\text{C}$ に上昇するにつれて、吸着平衡定数および飽和色素濃度が約 2 倍以上に増加した。このことから、本研究で主に用いたアルカリ性条件での染色では、染浴温度が上昇するにつれて繊維内の結合が切断され、吸着点濃度が増加していることを示す。

本研究で用いた解析式により、これまで混合溶液のために正確な色素濃度が見積もられない天然染色過程についても、実験的に得られる K/S 値を用いて染色速度曲線および吸着等温線を求めて定量的に解析ができることがわかった。本研究では、主にアルカリ性条件での染色について解析を行った。本実験のような極端な条件でも定量的な解析が可能であったことから、酸性および中性条件での染色においても定量的な解析は十分に可能である。また、他の天然色素を用いた染色への応用も可能であると思われる。

5 謝辞

本研究を進めるにあたって、信州大学理学部化学科物性物理化学分野、尾関寿美男教授、藤尾克彦助教授、小林英陽修士、小林薫学士、信州大学農学部応用生命科学科生物資源化学講座、小嶋政信教授、池川茂樹学士、清水聡子学士、信州大学工学部環境機能工学科環境計測制御学講座、藤井恒男教授、田中伸明助教授、錦織広昌博士をはじめ、多くの方々から多大な御指導と御鞭撻を頂いた。ここに深く感謝したい。

6 引用文献

- 1) Oda, H.: An Attempt to Improve the Light Fastness of Natural Dyes – Effect of UV absorbers on the Photofading of Red Carthamin ·, *J. Home. Econ. Jpn.*, 53, 271-277 (2002)
- 2) Oda, H.: An Attempt to Improve the Light Fastness of Natural Dyes (Part 2), *J. Home. Econ. Jpn.*, 54, 1007-1012 (2003)
- 3) 道明美保子, 長屋圭子, 清水慶昭, 西原仁美, 木村光雄: 日本家政学会誌, 54, 17-26(2003)
- 4) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修訳: 『有機化合物のスペクトルによる同定法(第

- 4版)』, 東京化学同人, 東京, 293-294 (1984)
- 5) 小林優子, 鈴木恒夫: 未利用植物色素と媒染金属の相互作用とその色相, 長野県短期大学紀要, 53, 55-65 (1998)
- 6) 平沢猛男, 成瀬信子: 『被服材料学 (改訂版)』, 文化出版局, 東京, 35 (1989)
- 7) 慶伊富長: 『吸着 (共立全書 157)』, 共立出版, 東京, 49-53 (1965)
- 8) 黒木宣彦: 『染色理論化学』, 横書店, 東京, 73-101 (1966)

(2005年8月25日 受理)