

平成22年5月21日現在

研究種目:基盤研究(C)

研究期間:2007~2009

課題番号:19500632

研究課題名(和文) 人と環境にやさしい衣生活管理法の確立のために  
—衣類の白度を中心として—研究課題名(英文) Eco-friendly care of clothing  
—hydrogen peroxide bleaching with urea—研究代表者 前川 昌子 (MAEKAWA MASAKO)  
奈良女子大学・生活環境学部・教授

研究者番号: 90144633

研究成果の概要(和文): 環境負荷の小さい漂白法を確立するために, 過酸化水素による綿布の漂白に尿素を添加し, その効果を検討した結果, 中性付近のpHで高い漂白効果が得られることを明らかにした. また, タマネギ外皮抽出液を用いた羊毛の染色について, 外皮中の主色素であるケルセチンを用いた結果と比較した結果, ケルセチン染色布は黄みが強いが, 外皮抽出液染色布は赤みを帯びることが分かった.

研究成果の概要(英文): In order to establish the bleaching process for cotton fabrics under the neutral condition, cotton fabrics were bleached by hydrogen peroxide with urea. It was revealed that hydrogen peroxide bleaching with urea showed the higher whiteness. In addition, wool fabrics dyed with commercial quercetin were compared with the those dyed with onion skin extraction. It was revealed that fabrics dyed with onion skin showed more reddish color than fabrics dyed with quercetin alone.

## 交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野:被服学

科研費の分科・細目:生活科学・生活科学一般

キーワード:衣生活, 環境負荷, 白度,  
過酸化水素, タマネギ外皮, ケルセチン

## 1. 研究開始当初の背景

現代日本では豊かで快適な衣生活を質・量ともに高いレベルで享受している。清潔な衣服を着用するために, 着たら洗うという洗濯行動が習慣化し, また輝く白さが求められている。このような高レベルの衣生活を維持・運営することによる環境への負荷は大きい。生活雑排水中の洗濯による汚れは台所や風

呂からの汚れについて大きく, より環境負荷の小さい方法への転換が必要である。近年, 洗剤への高性能のビルダーの配合, 生分解性の高い界面活性剤の開発など多くの改善が行われているが, なお一層の努力が求められている。

本報告者はこれまでに, ムクロジ果皮の汚染防止剤効果に関する研究, 2価の鉄を用いた効率的な漂白法に関する研究, 染色廃水処

理に天然のペントナイトを利用する研究などを行い、水環境に配慮した衣生活の運営・管理法の改善を目指し、検討を進めてきた。

また、近年、環境負荷の小さい繊維加工が求められており、従来の塩素系漂白剤を用いた漂白から AOX (Absorbable Organic Halogen) を生成しない酸素系漂白剤を用いた漂白への移行が進んでいる。過酸化水素水溶液は弱酸であり、水と同程度の解離定数を示す安定な物質であるため、漂白効果を上げるためには、過酸化水素の解離を促進し、活性化させる必要がある。ここ数年、省エネルギーの観点から、常温、中性条件で過酸化水素を活性化して漂白効果を得る様々な研究が行われている。例えば、バイオテクノロジーを用いる酵素による漂白、有機過酸として使用する方法、無機過酸塩、アミドや陽イオン活性化剤を用いる方法などがある。さらに近年は、レーザー光を用いて着色物質の電子を励起させ、酸化ないしは還元漂白が容易に進むようにする方法も報告されている。特にアミドを用いる研究では、綿布の漂白において尿素を含む数種のアミドを漂白時間を短縮する目的で使用されており、尿素が白度、強度、コストの面で優れていると報告されている。先染め品やアルカリに敏感な素材との混紡品の漂白として、中性および弱酸性での過酸化水素漂白が既に行われているが、これには過酸化水素活性化剤として尿素とリン酸塩を含む Prestogen SP (BASF) が用いられている。一方、包接化合物を生成する尿素の性質を利用し、尿素の過酸化水素水溶液を再結晶化した UHP (尿素-過酸化水素付加体) は安価で使いやすい環境親和的な酸化剤として知られており、洗浄剤、漂白剤、染毛剤などの用途で期待されている。

さらに、現在十分に利用されていない天然素材を有効利用して衣生活を中心とする色彩環境の構築に役立てるため、その染色法についても検討が必要である。その1つにタマネギ外皮を用いた染色がある。これに関して媒染剤の違いによる色相の違い、水溶液中におけるケルセチンと  $\text{Cu}^{2+}$  の相互作用などが検討され、媒染処理により染色布が抗菌性を持つという報告もある。また、ケルセチンには多くの薬理作用があることも知られており、抗酸化作用や抗変異原性、紫外線防止効果などが挙げられている。タマネギ外皮は通常廃棄物として処理されるため、タマネギ外皮を染色に有効利用することの意義は大きいと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、ムクロジ果皮を洗濯における再汚染防止剤として利用する方法についての研究を一層推し進め、洗濯において環境負荷が小さく、高い白度を得る方法を見出すこ

とに焦点を絞り、再汚染防止剤としてムクロジ果皮を利用する方法の検討を進める。ムクロジ果皮の臨界ミセル濃度 (cmc) はラウリル硫酸ナトリウムの十分の一程度と小さく、洗浄系への少量の添加により洗液の表面張力を顕著に減少させるのみならず、汚染防止効果も有する。報告者らは、汚染防止効果はムクロジ果皮中のサポニン成分によるものではなく、非サポニン成分によることをすでに明らかにした。そこで、本研究では非サポニン成分中の再汚染防止に対して有効な成分について明らかにしたいと考えた。

また、過酸化水素を用いた綿布の漂白に有効な活性化剤を用いることにより、環境負荷が小さく、かつ高い白度を得ることができる方法を確認することを目的とする。本研究では、中性に近い pH で漂白でき、白度、強度、コストの面で優れていると報告されている尿素の添加効果について検討する。

さらに、身近な植物素材を有効利用して環境負荷の小さい染色法を確立するための基礎的知見を与えるために、タマネギ外皮中の主色素であるケルセチンの染色性を試薬ケルセチンを用いて検討し、タマネギ外皮抽出液による染色結果と比較して考察する。

## 3. 研究の方法

(1) 高速液体クロマトグラフ装置 (HPLC) を用いてムクロジ果皮中の非サポニン成分の分離を行った。分離した試料の検出は紫外・可視検出器を用いて行った。

(2) 過酸化水素漂白に尿素を活性化剤として用い、過酸化水素漂白の最適条件 (活性化剤濃度・処理温度・時間など) を以下の方法で調べる。

### ① 試料

過酸化水素 (35%, キンダ化学社製), 尿素 (Ultra Pure,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , ICN Biomedical, Inc 製), 浸透剤として非イオン界面活性剤 (スコアロール, 花王社製) を用いて漂白液を作成した。綿布はクラボウ(株)提供の酵素精練した平織布を使用した。さらにラジカル補足剤として DMP0 (東京化成工業(株)社製, 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide) を用いた。

### ② 過酸化水素-尿素漂白

過酸化水素漂白における尿素添加効果を調べるために、綿布を用いて過酸化水素を  $0.23\text{mol} / \text{dm}^3$ , 尿素を  $0.08\sim 2\text{mol} / \text{dm}^3$ , 浸透剤としてスコアロールを  $0.5\text{ml} / \text{dm}^3$  で漂白液を調製し、温度  $30\sim 80^\circ\text{C}$  で  $5\sim 120$  分、浴比 1 : 60 で漂白した。

### ③ 白度測定

漂白布の白度は分光式色差計 (日本電色 SE-2000) を用いて測定した。C 光源, 2 度視野で、試料を 4 つ折りにし 3 箇所測定して平均し、ASTM E 313 白色度式により白度 (WI)

を求めた。

$$WI = 3.388 Z - 3 Y$$

Z : 試料の XYZ 表色系における三刺激値 Z の値

Y : 試料の XYZ 表色系における三刺激値 Y の値

#### ④漂白浴の pH 測定

pH 測定は HORIBA F-8 の pH メーターで行った。漂白浴は pH 無調製の精製水に過酸化水素  $0.23\text{mol} / \text{dm}^3$  と  $0.08 \sim 1.5 \text{mol} / \text{dm}^3$  までの各尿素濃度を加えて用いた。比較として過酸化水素単独や尿素単独の漂白浴の pH も測定した。そして調整した溶液の入った三角フラスコを恒温槽に入れて、 $70^\circ\text{C}$  に維持しながら、 $10 \sim 120$  分測定した。

#### ⑤過酸化水素濃度の測定

日本工業規格 (JIS K-8230) に規定されている方法 (過マンガン酸カリウム滴定法) により過酸化水素濃度を測定した。試料として 35% 過酸化水素を 2ml, 尿素 0.6g, 精製水, NaOH (pH 6, 10 に調製) で全体を 20ml に調製して用いた。 $80^\circ\text{C}$  に設定した恒温槽に試料を入れた三角フラスコを入れて 10, 30, 60, 90, 120 分に試料を採取し、 $0.02\text{mol} / \text{dm}^3$  の過マンガン酸カリウム溶液で滴定を行い、過酸化水素濃度を求めた。

#### ⑥電子スピン共鳴装置 (ESR) によるフリーラジカルの測定

日本電子製フリーラジカルモニタ FR-30 を用いてフリーラジカルの測定を常温で行った。測定条件はマイクロ波出力 4mW, 磁場掃引幅 5.000mT, 磁場掃引時間 1.0min として 3 回積算した。シグナル強度の評価は内部標準物質である  $\text{Mn}^{2+}$  のシグナルピークに対して行った。

#### ⑦ 強伸度の測定

多目的引張り測定機 KES-G1 (カトーテック (株) 製) を用いて強伸度の測定を行った。試料長 10cm, 強伸速度  $10\text{cm} / \text{min}$  で漂白布から得た縦糸 10 本を測定に供し、平均値を強度とした。

(3) タマネギ外皮からの抽出液は、外皮と蒸留水 100ml 程度をビーカーに入れ 30 分間攪拌しながら加熱して 1 番液を得た。さらに同様に 30 分間煮出し 2 番液を得たのち、1 番液と 2 番液を合わせて 50ml にメスアップして染色に用いた。染色はすべて三角フラスコに冷却管をつけてホットプレートスターラー上で攪拌しながら加熱した。染色条件は浴比 1 : 120, 温度  $100^\circ\text{C}$ , 時間 20 分で行った。ケルセチン濃度は  $0.02 \sim 1\text{mmol} / \text{l}$ , タマネギ外皮の重量は繊維重量に対し同量 (100% o. w. f.) および 2 倍量 (200% o. w. f.) である。

染色布の測色には分光色差計 (日本電色, SE-2000) を用いた。布は 4 つ折りにして C 光源 2 度視野で表面反射率 (R%) から、

Kubelka-Munk の (1) 式を用いて K/S 値を求めた。ここで、K は光吸収係数、S は光散乱係数である。

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (1)$$

また、C I E (国際照明委員会) で規格化された  $L^*a^*b^*$  表色系の  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  値を調べた。

染色布からのケルセチン抽出溶媒としてエタノール 50% 水溶液を用いた。抽出は、室温で染色布を抽出溶媒 30ml に 2 時間浸漬することを 4 回繰り返して行った。ケルセチンのエタノール 50% 水溶液およびタマネギ外皮抽出液をエタノール 50% 水溶液とした溶液の吸光度を自記分光光度計 (日立 U-3200) で測定し、ケルセチン濃度を求めた。

#### 4. 研究成果

(1) ムクロジ果皮中の非サポニン成分の汚染防止効果に関する知見を得るために、高速液体クロマトグラフ (HPLC) に紫外可視検出器を用いて行った実験からムクロジサポニンに含まれる成分の解析を試みた。サポニンは市販ムクロジエキスパウダーから塩析法により精製した。その精製サポニンと市販ムクロジエキスパウダーの 2 試料について HPLC 分析を行った結果、保持時間が一致するピークがいくつか見られた。そこで、それらのピークがサポニン成分であると仮定して検討した。その際、ピーク高さは保持時間の変動やピーク形状の変化による影響を受けやすいため、ピーク面積に基づいて検討した。しかし、本分離実験から固定波長で行う紫外可視検出器を用いた実験から得られる情報に限度があり、新しい知見を得ることは出来なかった。

(2) 過酸化水素漂白に尿素を活性化剤として用いて綿布の漂白実験を行い、過酸化水素漂白の最適条件 (活性化剤濃度・処理温度・時間など) の影響を調べた。また、過酸化水素漂白に尿素を応用した際の漂白綿布の白色度の向上と強伸度の変化について測定した結果、この系において、ほぼ中性付近の pH で引張り強度の低下を伴わずに顕著な漂白効果が得られることを明らかにした。次に、尿素の作用を酸化還元電位から調べた。この結果、過酸化水素のみでは幾分不安定だった ORP が尿素を添加すると安定化し、やや低下する傾向が見られたが、尿素の添加による影響は pH による変化と比較して軽微であることがわかった。また電子スピン共鳴装置 (ESR) を用いて尿素添加によるラジカルの発生について調べた結果、ラジカルの発生が促進されていることがわかった。中性条件における綿布の漂白方法を確立するために、過酸化水素による漂白に尿素を用いて検討したところ、アルカリ条件での漂白と同程度の白度が得られ、強度低下もなかった。尿素の過酸化水素活性化作用について調べたとこ

る、以下の知見が得られた。

高温の過酸化水素漂白浴に尿素を添加すると、pHはただちに上昇し、10分から60分後にはほぼ一定となる。これは高温処理で、尿素の加水分解が進み、アンモニアを発生するためであると考えられる。一方、尿素の効果はpHの上昇によるヒドロペルオキシルイオン(HOO<sup>-</sup>)の解離だけではなく、ヒドロキシルラジカル(HO<sup>•</sup>)、ヒドロペルオキシラジカル(HOO<sup>•</sup>)そしてスーパーオキシドラジカルアニオン( $\cdot O_2^-$ )のような活性酸素の生成によると考えられる。これは漂白浴のESR測定で、尿素添加によりラジカルの量が増加することから推定できる。過マンガン酸カリウム滴定で、時間ごとに残留過酸化水素の濃度を測定した結果、pH6の漂白浴では、過酸化水素単独と異なり、尿素を添加すると、処理時間とともに残留過酸化水素の濃度は減少した。一方、pH10の漂白浴ではいずれもほぼ同様に過酸化水素の減少は速く、60分が経過するとその濃度は0に近い値を示した。以上のことから過酸化水素水溶液における尿素の活性化作用は中性条件で現れることがわかった。

(3)タマネギ外皮中のケルセチンの羊毛への染色性を明らかにするために、タマネギ外皮抽出液と主色素であるケルセチンの市販試薬を用いて羊毛布の染色を行い、K/Sスペクトル、脱着量の測定、吸着量の推定を行い、吸着等温線を作成した。その結果、タマネギ外皮による染色結果とケルセチンを用いた染色結果の比較から以下の知見を得た。

1) ケルセチン染色布は波長380~400nmで高いK/S値を持つスペクトルを示す。これはケルセチン濃度が高いほど高い。

2) ケルセチン染色布の410nmにおけるK/S値は染浴染料濃度の増加とともに0.8mmol/lあたりまでほぼ直線的に増加する。

3) ケルセチン染色布の410nmにおけるK/S値と吸着量の間により相関が得られた。

4) タマネギ外皮抽出液による染色布は、ケルセチン染色布と同様に380~400nmに高いK/S値を持つが、波長500nm前後においても大きなK/S値を持ち、また正のa\*値を示すことからわかるように、その色相は赤みが強い。このようにケルセチンを単独で用いた際の黄色染色と比べて、タマネギ外皮抽出液を用いた染色では、羊毛布は黄金色ないし赤褐色の濃色に染色された。この結果からタマネギ外皮抽出液による染色ではケルセチン以外の成分が染色布の色に影響を与え、重要な影響を有することが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

①梁善美, 田原充, 前川昌子, 綿布の過酸化水素漂白における尿素の添加効果, 繊維学会誌, 査読有, 66巻(2010)51-55

②清枝希帆, 前川昌子, タマネギ外皮中のケルセチンによる羊毛の染色, 日本家政学会誌, 査読有, 61巻(2010)31-35

〔学会発表〕(計5件)

①前川昌子, 清枝希帆, タマネギ外皮中のケルセチンの羊毛への染色挙動, 第10回アジア繊維会議, 2009年9月8日 信州大学繊維学部(長野県)

②清枝希帆, 前川昌子, タマネギ外皮およびケルセチンによる羊毛の染色挙動, 繊維学会平成21年度年次大会, 2009年6月10日 タワーホール船堀(東京都)

③梁善美, 前川昌子, 過酸化水素を用いた漂白における添加物の効果, 第17回繊維連合研究発表会, 2008年8月28日 奈良女子大学(奈良県)

④神原千佳, 清枝希帆, 前川昌子, タマネギ外皮およびケルセチンを用いた羊毛の染色, 第17回繊維連合研究発表会, 2008年8月28日 奈良女子大学(奈良県)

⑤梁善美, 前川昌子, 過酸化水素の酸化還元電位に対する尿素の添加効果, 繊維学会平成20年度年次大会, 2008年6月20日 タワーホール船堀(東京都)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前川 昌子 (MAEKAWA MASAKO)  
奈良女子大学・生活環境学部・教授  
研究者番号: 90144633

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: