【一般論文／Transaction】

メイラード反応で着色した羊毛に対する媒染処理の効果

大江 猛[#]・森芳 邦彦・大本 貴士・吉村 由利香

地方独立行政法人大阪市立工業研究所

Effects of Mordant Treatment on Wool Fibers Colored by Maillard Reaction

Takeru Ohe[#], Kunihiko Moriyoshi, Takashi Ohmoto, and Yurika Yoshimura

Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

Abstract: It was reported in our previous papers that reactions of wool fibers with various reducing sugars, such as xylose, glucose, and maltose, gave their fibers yellowish or brownish coloration. These coloration reactions are well known as Maillard reaction in the food chemistry. However, it was also clarified there that the colored wool fibers showed the worst color fastness results to light, similar to fibers dyed by natural dyestuffs. In this paper, the wool fibers colored by the Maillard reaction were also mordanted by the same techniques of natural dyestuffs using the following three cationic ions; Al^{3+} , Cu^{2+} , and Fe^{2+} , where the effects of these mordant processing both to their color fastness results and to their color changes were investigated in detail. As a result, the wool fibers mordanted by CuSO_4 afforded their excellent color fastness to light (grade 4 at the blue scale of JIS L 0843 (color fastness to Xe arc lamp light)), and the color of these fibers became darker than one of the fibers colored only by the Maillard reaction.

(Received 24 August, 2016; Accepted 6 December, 2016)

1. 緒 言

羊毛を含めた衣料用繊維の大部分は、化学合成で得られる合成染料を用いて染色されており、特に、合成染料の中でも染料の発色団の化学合成が容易で、発色性にも優れたアゾ染料が一般的に利用されている。しかしながら、アゾ染料の原料である芳香族アミンの一部は、発がん性物質やアレルギー疾患の原因物質として知られており、染料中に残留した芳香族アミンによる健康被害が以前から指摘されている。最近の研究において、人間の皮膚表面の常在菌中に含まれる還元酵素によって、衣料品の繊維に固着したアゾ染料の一部が芳香族アミンに再び分解されることが報告されている[1]。そのため、染色後の衣料品の毒性についても問題視されており、ヨーロッパ諸国や中国、韓国、台湾などのアジア諸国で、有害性が確認されている芳香族アミンを原料とするアゾ染料を利用した繊維製品の輸入・販売が禁止されている。日本においても平成28年の4月より法律によって24種類の特種芳香族アミンから合成されるアゾ染料の使用が禁止されている。有害な芳香族アミンを用いない染色方法として、安全性の観点から天然染料の利用について再び脚光を浴びる

ようになっている。しかしながら、天然染料を工業的に利用する場合、染色におけるコスト低減、さらに、染色した繊維の色の再現性や染色堅ろう度の改善などの天然染料が本来持つ課題の解決が求められる。

当研究室では、食品中に含まれるメラノイジン色素を衣料用繊維の着色へ応用する技術開発を行っており、これまでに、羊毛、絹、牛革、ナイロン繊維などのアミノ基を有する繊維材料を着色できることを報告している[2-4]。メラノイジン色素に関する研究は、古くから食品化学の分野で行われており[5-9]、食品中に含まれるアミノ酸やタンパク質などのアミノ化合物とグルコースなどの還元糖とのアミノカルボニル反応（メイラード反応）によってメラノイジン色素が生成されることが知られている。醤油、味噌、ビール、パンの耳の黄色から茶褐色の色は、メイラード反応による自然着色の有名な例である。メイラード反応によって羊毛繊維を着色した場合、着色剤の原料として安価で安全性の高い還元糖を利用できる利点だけでなく[2]、繊維のアミノ基と還元糖との化学反応によって繊維に色素が共有結合を介して導入されるため、洗濯、汗、摩擦、熱水、酸、アルカリなどの多くの染色堅ろう度に対して反応染料に匹敵する優れた試験結果を示すこ

[#] corresponding author: E-mail: tohe@omtri.or.jp

とを前報で報告している[3]。しかしながら、アゾ染料の代替としてメイラード反応による着色を工業的な利用を検討した場合、現状として次に示す解決すべき問題点が存在する。①着色した繊維の耐光堅ろう度が極めて低い(キセノンアーク灯光に対する耐光堅ろう度においてブルースケールで1級相当)。②繊維の色調が黄色あるいは茶色系の色に限定されている(食品と同様の色調)。③黒や茶褐色などの濃色に着色する場合の反応時間が長い(茶褐色で24時間以上)。

これらの問題点を解決する方法の一つとして媒染処理が考えられる。茜、ウコン、コチニールなどの天然染料で着色した繊維は、日光や洗濯に対する染色堅ろう度が低く、通常、椿や藁などの灰や金属の錆に含まれる金属イオンで媒染処理をすることによって、これらの染色堅ろう度を改善させる手法が古くから行われている。多くの場合、利用した媒染剤の種類や処理条件によって着色した繊維の色調や色濃度が変化する。この現象は、繊維と染料の発色団との間にアルミニウム、鉄、銅などの金属イオンが配位することが主な原因と考えられている。天然染料と同様に、金属イオンが配位可能な窒素や酸素原子を分子内に有するメラノイジン色素についても媒染剤の効果が期待できる。本研究では、キシロースなどの還元糖で着色した羊毛を、カリウムミョウバン、塩化鉄、硫酸銅などの媒染剤で後媒染することによって、媒染処理による着色繊維の染色堅ろう度や色への影響について検討した。さらに、銅イオンで媒染した羊毛繊維は高い抗菌性を示すことが知られており、メイラード反応で着色した羊毛繊維についても媒染処理が抗菌性に及ぼす影響についても併せて検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬および試験布

D-キシロース(Xyl)、D-グルコース(Glc)、D-ガラクトース(Gal)、D-マンノース(Man)、およびD-マルトース一水和物(Mal)の還元糖、硫酸銅(II)、塩化鉄(II)四水和物、カリウムミョウバン(硫酸アルミニウムカリウム12水和物)、水酸化ナトリウムなどの無機試薬はナカライテスク(株)より入手した。これらの試薬はさらなる精製を行わず実験に用いた。羊毛(モスリン)、絹(羽二重)、ナイロン6(タフタ)、綿(金巾)の試験布は、(株)色染社から購入した染色堅ろう度試験用の標準白布を利用し、反応に用いる前にメタノール、蒸留水で洗浄し一晩かけて十分に乾燥させた。ただし、以下の抗菌性試験に用いた試験布は、雑菌や皮脂などの汚れの付着を防ぐ目的で使い捨ての手袋を着用して取り扱った。また、各種実験に用いた水は、水道水を蒸留後、イオン交換樹脂によって脱イオン化したものを利用した。

2.2 メイラード反応による各種繊維の着色

100 mL マイヤーフラスコに、一定量の還元糖を入れ、100 mL の蒸留水に溶解させた(糖濃度: 0.10 mol/L (キシロースの場合, 1.50 g))。得られた溶液を加熱し液温が100℃に達したことを確認後、標準白布(大きさ10 cm×10 cm(羊毛の場合, 約1.1 g))をフラスコの中に入れた。一定時間加熱後、得られた試験布を取り出し、蒸留水で洗浄後、余分な水分を取り除いてから下記に示す媒染処理またはアルカリ処理を行った。これらの処理を行わない場合、着色後の試験布は一晩かけて乾燥させた。

2.3 各種繊維の媒染処理

100 mL マイヤーフラスコに、一定量の媒染剤を入れ、100 mL の蒸留水に溶解させた(媒染剤濃度: 0.30–12.0 g/L)。得られた溶液を加熱し液温が一定の温度に達したことを確認後(処理温度: 20–100℃)、標準白布(10 cm×10 cm)、あるいはメイラード反応で着色した試験布をフラスコの中に入れた。一定時間加熱後、得られた試験布を取り出し、蒸留水で洗浄後、余分な水分を取り除いてから下記に示すアルカリ処理を行った。アルカリ処理を行わない場合、媒染処理後の試験布は一晩かけて乾燥させた。

2.4 羊毛繊維のアルカリ処理

100 mL マイヤーフラスコに、一定量の水酸化ナトリウムを入れ、100 mL の蒸留水に溶解させた(水酸化ナトリウム濃度: 0.12–4.99 g/L)。得られた溶液を加熱し液温が50℃に達したことを確認後、上記の実験で作成した各種羊毛布をフラスコの中に入れた。30分間加熱後、得られた着色布を蒸留水で洗浄後、一晩かけて乾燥させた。

2.5 着色繊維の色の評価

着色した布上の色濃度は積分球を装着した紫外可視分光光度計(株)島津製作所製UV-3100)から得られた反射率より算出したK/S値によって評価した。ここで得られたK/S値は、繊維上の染料濃度に比例する値として一般的に知られている。メイラード反応によって生成するメラノイジン色素は反応の進行とともにその化学構造が変化し、一般的な染料と異なり、K/S値の最大値を示す波長 $\lambda_{\max}$ が存在しないことから、本論文では、食品でのメイラード反応の着色の評価に一般的に用いられる450 nmの波長におけるK/S値を主に利用した。

2.6 着色繊維の各種堅ろう度試験

酸(酢酸)およびアルカリ(炭酸ナトリウム)の滴下、摩擦(学振形)、汗(酸およびアルカリ)、熱湯、および洗濯に対する堅ろう度試験は、それぞれ、JIS L 0851 および 0852, JIS L 0849, JIS L 0848, JIS L 0845, および JIS L 0844(C-1 法)を参考に行った。ただし、洗濯に対する堅ろう度試験は、合成洗剤として家庭用洗剤(花王(株)製 アタック)を用い、汗、熱湯、および洗

濯堅ろう度試験での汚染(色移り)試験には、添付白布として羊毛布(モスリン)および綿布(金巾)の2種類の布を用いて試験を行った。これら染色堅ろう度の判定は、JIS L 0801に記載の変退色用および汚染用のグレースケールを用いて行った(1級から5級までの中間評価を含む9段階評価)。一方、キセノンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験は、JIS L 0843を参考に行い、JIS L 0841に記載のブルースケールを用いて変退色の評価を行った(1級から8級までの8段階評価)。

2.7 着色繊維の抗菌性試験

抗菌性の評価は、以下の通り JIS L 1902 を参考にして行い、試験に用いた黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* NBRC 12732) および大腸菌 (*Escherichia coli* NBRC 3972) は、独立行政法人製品評価技術基盤機構生物遺伝資源センター (NBRC) より入手した。細菌の培養は普通ブイオン培地を用いた。それぞれの菌を 5 mL の液体培地に植菌し、27 °C で一晩振とう培養した。この培養液を、蒸留水で 1/20 濃度に希釈したニュートリエント培地で希釈した。滅菌した容量 30 mL の容器に、試験布 0.4 g を入れた。ただし、試験布を 1 cm × 1 cm の大きさに裁断し、滅菌処理を行わずに試験に用いた。調製した菌懸濁液 0.2 mL を容器中の試験布上に接種し、ふたをして 37 °C に放置した。接種時および 18 時間後、容器に 20 mL の洗い出し用生理食塩水を加え、よく攪拌した。0.85% 生理食塩水で 10 倍ずつ 4 段階希釈し、これらの液 1 mL の生菌数を測定した。対照は、容器に試料を入れず、同様の操作をした。生菌数の測定は、衛生試験法・注解 (日本薬学会, 2005) に記載の混濁平板培養法を参考にして行った。菌は、SCDLP 寒天培地を用いて 37 °C で 24–48 時間培養した。生菌数は、試料に接種した菌懸濁液中での生菌数濃度 (cfu (コロニー形成単位) / mL) に換算した。また、シャーレ上に 30 以上のコロニーが認められた場合に計測した。この場合の検出限界は、 3.0×10^3 cfu/mL になる。

3. 結果と考察

3.1 各種媒染剤による着色繊維の色の変化

はじめに、キシロースで着色させた羊毛繊維に対して、硫酸銅、塩化鉄、およびカリウムミョウバンの3種類の金属イオンを用いて媒染処理を行った。図1には、媒染前の羊毛布と併せて、カリウムミョウバン、塩化鉄、硫酸銅で媒染処理を行った羊毛布の写真を示す。これらの媒染剤で処理することによって羊毛布の色目が変わっており、銅イオンを用いた場合、目視でも着色布の色が濃色化されていることを確認することができる。メラノイジン色素への金属イオンの配位に関する情報を得る目的で、媒染処理の前後での羊毛繊維の K/S 値を可視光領域 (400–800 nm) における波長に

Fig. 1 Photograph of wool fabrics before and after mordant treatments.

Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 8 h, mordant treatment: [mordant] = 3.0 g/L, 100 °C, 30 min

対してプロットした結果を図2に示す。銅イオンや鉄イオンを媒染剤に用いた系では、測定した全波長領域において K/S 値が増加しており、一方、アルミニウムイオンを用いた系では、若干ではあるが 400–500 nm の範囲で K/S 値が減少した。さらに、媒染剤としての効果の高い銅イオンを用いて、未着色の羊毛繊維およびキシロースで着色した繊維について媒染剤の影響を調べた (図2の実線と破線との比較)。その結果、銅媒染によって両方の繊維の K/S 値は増加したが、特に、450 nm よりも長波長側においてキシロースで着色した繊維のより大きな K/S 値の増加が認められた。すなわち、硫酸銅で媒染処理をした羊毛繊維では、羊毛タンパクへの金属イオンの配位だけでなく、繊維に生成したメラノイジン色素への配位が繊維の濃色化に大きく関係していると推測できる。

Fig. 2 K/S values vs. wavelength plots of mordanted wool fibers.

Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 16 h, mordant treatment: [mordant] = 3.0 g/L, 100 °C, 30 min

3.2 メイラード反応の条件による媒染効果への影響

3.2.1 キシロースとの反応時間

媒染処理の条件を一定にして、メイラード反応の反応時間が媒染処理の効果に及ぼす影響を調べた。図3の破線部に示すように、媒染処理を行う前の羊毛繊維の場合、キシロースとの反応時間の増加とともにK/S値は増加することが確認できた。この結果は、以前に報告した傾向と一致している[2]。さらに、これらの着色繊維に対して一定の条件で後媒染を行ったところ、硫酸銅および塩化鉄を用いた系では、K/S値がさらに増加し、一方、カリウムミョウバンを用いた系では、反応時間が8時間以上でK/S値は僅かに減少した(図3の実線)。媒染処理によるK/S値の増減は、反応時間が長くなる程、すなわち、繊維上に導入されたメラノイジン色素の量の多くなる程、顕著に認められた。おそらく、生成したメラノイジン色素あるいはその中間体の分子構造には、媒染剤に含まれる金属イオンを配位できる窒素原子や酸素原子が存在しており、メイラード反応によって減少した羊毛タンパクのアミノ基に代わってメラノイジン色素へ金属イオンが配位したものと考えられる。今後の検討課題として、媒染処理によって羊毛タンパクおよびメラノイジン色素に配位した金属イオンの量を調べる目的で、ICP発光分析などを利用して定量的に調べる必要がある。

3.2.2 還元糖の種類

次に、各種還元糖で着色した羊毛繊維に対して媒染処理を行った結果を図4に示す。媒染処理前の羊毛繊維を比較した場合、検討した中で最も小さな分子サイズを持つキシロースを反応させた時に、最も大きなK

Fig. 3 Influence of reaction time with D-xylose on K/S values of mordanted wool fibers. Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, mordant treatment: [mordant] = 3.0 g/L, 100 °C, 30 min

/S値の増加が認められた。この傾向は、以前に報告した研究結果と一致する[2]。さらに、各種還元糖と反応させた羊毛繊維を硫酸銅で媒染処理を行ったところ、濃く着色した羊毛繊維、すなわちメラノイジン色素が多く導入された羊毛繊維程、媒染剤による濃色化の効果が顕著に認められた。この結果は、先程の反応時間の影響と同様の傾向を示している。キシロースを用いた場合、媒染前と比較して約2.5倍程度のK/S値の増加が認められた。一方、当初の予想に反して、メイラード反応による着色効果の最も小さいマルトースを用いた場合でも十分な繊維の濃色化が認められた。上記の反応時間の影響を検証した結果から、着色前よりも着色後の繊維に対する媒染効果が大きいことが明らかとなっており、色素の導入量の少ない繊維に対しても媒染処理の効果が得られたと考えることができる。

3.2.3 繊維の種類

同じアミノ基を持つ絹繊維およびナイロン6繊維についても羊毛繊維と同様の実験を行った。得られた結果を図5に示す。硫酸銅を媒染剤として利用した場合、羊毛繊維とは異なり、絹繊維およびナイロン6繊維のK/S値の増加はほとんど認められなかった。この原因として、ナイロン6繊維の場合、羊毛繊維と比較して銅イオンを配位できる官能基が少なく、生成した色素量自体も少ないことが考えられる。絹繊維の場合には、その原因について现阶段では明らかではないが、生成したメラノイジン色素の化学構造、あるいは絹繊維内での色素の存在状態が羊毛繊維と異なり、銅イオ

Fig. 4 Influence of types of reducing sugar on K/S values of mordanted wool fibers. Maillard reaction: [sugar] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, mordant treatment: [CuSO₄] = 3.0 g/L, 100 °C, 30 min
Xyl: D-xylose, Ara: L-arabinose, Glc: D-glucose, Gal: D-galactose, Man: D-mannose, Mal: D-maltose

Fig. 5 Influence of types of textile fiber on K/S values of mordanted fibers.
 Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, mordant treatment: [CuSO₄] = 3.0 g/L, 100 °C, 30 min
 Cu: CuSO₄, Fe: FeCl₂, Al: KAl(SO₄)₂

ンによる媒染効果が十分に得られないことが原因と考えている。一方、塩化鉄を利用した場合、絹繊維およびナイロン6繊維の両方でK/S値の増加が僅かに認められた。これらの繊維のK/S値の増加は、金属イオンの繊維への配位による着色効果よりも、塩化鉄水溶液を高温で加熱した際に析出した水酸化鉄などの沈殿物が繊維に付着したことが主な原因であると考えられる。この考察は、上記の硫酸銅を利用した系での結果だけでなく、以下の摩擦に対する染色堅ろう度の結果とも矛盾しない。カリウムミョウバンを利用した場合、塩化鉄と同様に高温条件で溶液中に沈殿物が生成したが、媒染処理後のK/S値への影響は殆ど認められなかった。おそらく、溶液中で生成した沈殿物が繊維の色に近かったことが原因と思われる。

3.3 媒染処理の条件検討

3.3.1 処理時間

次に、メイラード反応の反応条件を一定にして、媒染処理条件の最適化を行った。先程と同様に、キシロースで着色した羊毛繊維に対して、カリウムミョウバン、硫酸銅、塩化鉄の3種類の媒染剤を利用して媒染処理を行った。媒染剤の処理時間の影響を調べた結果を図6に示す。メイラード反応で検討した反応時間の影響とは異なり、いずれの媒染剤を用いた系でも30分間から1時間の比較的短時間の媒染処理でK/S値が一定の値を示した。従来の天然染料を用いた媒染染色と同様に、繊維のタンパク質あるいは生成したメラノイジン色素に媒染剤が短時間で配位したと考えられる。

3.3.2 媒染剤濃度

媒染処理の時間を一定にして媒染剤濃度を変えて媒

Fig. 6 Influence of mordanted time on K/S values of mordanted wool fibers.
 Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, mordant treatment: [mordant] = 3.0 g/L, 100 °C

染処理を行った結果を図7に示す。媒染の処理時間を検討した時と同様に、約5 g/L以上の媒染剤濃度でK/S値は一定の値を示した。おそらく、一般的な染色における染料の染着座席と同様に、媒染剤が配位できる酸素あるいは窒素原子の数(配位座席)が一定であることを示している。一方、約5 g/L未満の低濃度の系では、着色した羊毛繊維の配位座席に対して媒染剤の添加量が少ない可能性が考えられる。

Fig. 7 Influence of mordant concentration on K/S values of mordanted wool fibers.
 Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, mordant treatment: 100 °C, 30 min

3.3.3 媒染の処理温度

媒染処理における処理温度の影響についても検討した。得られた結果を図8に示す。硫酸銅を用いた媒染処理では、処理温度の増加と共にK/S値が大きく増加した。この結果は、加熱することによって羊毛繊維内部へ媒染剤が浸透し、より多くの金属イオンが繊維のタンパク質あるいは生成したメラノイジン色素に配位したものと考えられる。予備実験で、メイラード反応を行わない未処理の羊毛繊維についても同様の傾向が得られた。一方、カリウムミョウバンおよび塩化鉄を媒染剤に用いた系では、40℃から60℃の範囲でK/S値が最大値を示し、その後僅かに減少している。硫酸銅を用いた系とは異なり、高温の溶液中で鉄イオンやアルミニウムイオンの沈殿物が生成し、溶液中に存在する金属イオン濃度が低下したものと推測される。これらの媒染剤を高温で使用する場合は、従来の媒染染色と同様に、溶液のpHの調整やEDTA(エチレンジアミン四酢酸)などのキレート剤を用いて沈殿物の生成を抑制する必要がある。

3.4 染色堅ろう度試験

各種の染色堅ろう度を行った結果を表1にまとめた。ただし、汚染に関する堅ろう度試験は、主に、羊毛白布および綿白布への色移りについて評価した(2種類の白布で同様の結果が得られたため、表2には羊毛白布への汚染の結果を示す)。以前の報告と同様に、媒染処理をする前の羊毛繊維の着色布の染色堅ろう度を調べたところ、耐光堅ろう度の結果を除いて4-5級以上の染色堅ろう度を示した[3]。この優れた染色堅ろう度は、生成したメラノイジン色素が共有結合を介して羊毛繊維に導入されたことが主な原因と考えられる。一方、キセノンアーク灯光を用いた耐光堅ろう度に関しては、ブルースケールを用いた評価で1級程度の堅

Fig. 8 Influence of temperature of mordant treatment on K/S values of mordanted wool fibers.

Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, mordant treatment: [mordant] = 3.0 g/L, 30 min

ろう度しか得られなかった。同様に、上記の3種類の媒染剤で媒染処理を行った羊毛繊維を用いて、キセノンアーク灯光に対する染色堅ろう度への影響について調べた。カリウムミョウバンおよび塩化鉄を媒染剤に用いた場合、2級程度の僅かな改善が認められた。特に、カリウムミョウバンを用いた場合、媒染剤による色の変化は小さいものの、耐光堅ろう度を改善することができた。一方、羊毛繊維に対して着色効果の高い硫酸銅を用いた場合、耐光堅ろう度が4級まで大きく改善される興味深い結果が得られた。従来の媒染染料や天然染料と同様に、生成したメラノイジン色素に対

Table 1 Results of color fastness tests of wool fibers before and after mordant treatments.

Color fastness properties	Mordants (metal salts)							
	Un-mordant ⁸⁾		AlK(SO ₄) ₂ ^{8,9)}		FeCl ₂ ^{8,9)}		CuSO ₄ ^{8,9)}	
	Fading	Migration	Fading	Migration	Fading	Migration	Fading	Migration
Acid ¹⁾	5	—	5	—	4	—	4	—
Alkali ²⁾	5	—	5	—	5	—	5 ¹⁰⁾	—
Light (Xe arc lamp) ³⁾	1	—	2	—	2 ¹⁰⁾	—	4	—
Rubbing (dry/wet) ⁴⁾	5/5	5/4-5	5/5	5/4-5	5/5	3-4/3	5/5	5/4-5
Washing ⁵⁾	5	5	5	5	4-5	5	5 ¹⁰⁾	5
Perspiration (acid/alkali) ⁶⁾	5/5	5/5	5/5	5/5	3-4/3-4	5/5	4/5	4/4
Hot water ⁷⁾	5	5	5	5	4-5	5	4	4

1) JIS L 0851, 2) JIS L 0852, 3) JIS L 0843, 4) JIS L 0849, 5) JIS L 08441 (C-1), 6) JIS L 0848, 7) JIS L 0845, 8) Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, 9) mordant treatment: [mordant] = 3.0 g/L, 100 °C, 30 min, 10) slightly dark coloration

して効果的に銅イオンが配位したことが大きな理由として挙げられる。今回、硫酸銅を媒染剤に用いた際の最適条件(特に、媒染処理での温度条件)で媒染処理を行っているため、媒染条件を再検討することによって硫酸銅以外の媒染剤でも高い耐光堅ろう度が得られる可能性が期待できる。図9には、4級退色の照射条件で耐光堅ろう度試験を行った後の羊毛布の写真を示す。特に、硫酸銅で媒染した時の耐光堅ろう度の改善が写真からも確認できる。

耐光堅ろう度以外の染色堅ろう度への影響について調べたところ、媒染処理によって一部の染色堅ろう度の低下が認められた。例えば、塩化鉄を用いた場合、湿潤条件での摩擦に対する堅ろう度および酸およびアルカリ条件での汗試験において、5級から3級あるいは3-4級まで堅ろう度が低下した。おそらく、硫酸銅を用いた系と同条件の高温で加熱したため、媒染液中に析出した水酸化鉄の微粒子が繊維に付着したことが主な原因として挙げられる。繊維表面に物理的に付着した水酸化鉄は、摩擦や汗液の外的刺激によって繊維から容易に脱落したと類推できる。また、硫酸銅を媒染剤に用いた場合、アルカリの滴下や洗濯堅ろう度で繊維の濃色化が認められた。これらの試験ではアルカリ性の溶液を用いるため、硫酸銅で媒染した羊毛繊維を異なる濃度での水酸化ナトリウム水溶液中で加熱することによって、上記の堅ろう度試験における再現実験を検証した。ただし、高温のアルカリ条件で加熱した場合、羊毛タンパクの分解が促進するため、洗濯堅ろう度試験の洗濯条件に近い温和な条件で試験を行った(50℃, 30分間)。参照実験として、メイラード反応のみで着色した羊毛繊維と媒染処理のみを行った羊毛繊維を用いて同様の実験を行った。得られた結果を図10に示す。媒染処理を行っていない着色繊維

Fig. 9 Photographs of wool fabrics after irradiation of Xe arc lamp light. Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, mordant treatment: [mordant] = 3.0 g/L, 100 °C, 30 min, light irradiation conditions: grade 4 at the blue scale defined in JIS L 0843

は、アルカリ処理による繊維の色の変化が殆ど認められなかった。一方、媒染処理を行った羊毛繊維の場合、メイラード反応の有無に関わらず繊維の濃色化と繊維の収縮が認められた。一般に、タンパク質のアルカリ水溶液を銅イオン存在下で加熱した場合、溶液が紫色に着色することが知られており[10]、この着色反応はビウレット反応と呼ばれている。タンパク質繊維である羊毛繊維についてもビウレット反応が進行することがすでに報告されており[11]、硫酸銅で媒染した羊毛繊維でも同様の着色反応が進行したと考えられる。銅イオンを含む低分子量のタンパク質の水溶液の場合、アルカリ条件で着色し、酸性条件で脱色することが知られているが、羊毛繊維の場合、アルカリ処理後に酸を添加しても色の変化は小さく、収縮した繊維の形状も回復しなかった。メイラード反応のみで着色した羊毛繊維は同条件においても繊維の収縮を引き起こしていないことから、繊維に吸着した銅イオンがタンパク質の分解や変性を促進させている可能性が考えられる。

3.5 抗菌性試験

最後に、銀イオンや銅イオンなどの金属イオンが細菌に対して強い抗菌性を示すことから、銅媒染を行った羊毛繊維についても抗菌性の評価を行った。図11には、未処理の羊毛繊維、キシロースで着色した羊毛繊維、銅媒染を行った羊毛繊維、キシロースで着色後、媒染処理を行った羊毛繊維の抗菌性試験の結果を示す。以前に報告した通り[12]、キシロースで着色した羊毛繊維を用いた場合、大腸菌および黄色ブドウ球菌の細菌に対して抗菌性を示すことが確認できた。さらに、羊毛繊維を硫酸銅で媒染処理を行ったところ、キシ

Fig. 10 Influence of time of alkali treatment on K/S values of wool fibers after alkali treatment. Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, mordant treatment: [CuSO₄] = 3.0 g/L, 100 °C, 30 min, alkali treatment: 50 °C, 30 min

Fig. 11 Antibacterial activities of wool fibers before and after mordant treatments. Maillard reaction: [xylose] = 0.1 mol/L, 100 °C, 4 h, mordant treatment: [CuSO₄] = 3.0 g/L, 30 min, Incubation conditions: 37 °C, 18 h Xyl: after Maillard reaction using xylose, Cu: after mordant treatment using CuSO₄, Xyl + Cu: after both Maillard reaction and the following mordant treatment

ローズによる繊維の着色の有無に関係なく、どちらの細菌数も検出限界以下であり、特に、コロニー形成が認められないほどの極めて強い抗菌活性(殺菌性)を示すことが明らかとなった。今回検討した処理条件では、メイラード反応による抗菌性の発現よりも硫酸銅による媒染処理による抗菌性の発現の効果が強く、銅イオンが主な抗菌物質となっていると考えられる。得られた着色繊維は抗菌繊維としての用途も期待できるため、今後、銅媒染を行った羊毛繊維の抗菌性についての洗濯耐久性などを調べる予定である。

4. まとめ

本研究では、キシロースなどの還元糖で着色した羊毛繊維に対して媒染処理を行ったところ、硫酸銅などの一般的な媒染剤によって羊毛繊維の色が濃色化された。媒染処理条件を一定にして、媒染前のメイラード反応の反応条件について詳細に検討した結果、還元糖

との反応によって生成するメラノイジン色素の導入量の多い繊維、つまり、媒染前に濃く着色された繊維ほど、続く媒染処理による濃色化の影響が大きいことが明らかとなった。反対に、メイラード反応の反応条件を一定にして、媒染の処理条件について検討したところ、従来の天然色素と同様の処理条件で繊維の濃色化が認められた。さらに、媒染後の羊毛繊維の染色堅ろう度を調べたところ、これまで低い染色堅ろう度をしめした耐光堅ろう度が媒染処理によって大きく改善された。特に、硫酸銅の高温条件で媒染処理をおこなった羊毛繊維は、1級から4級への大幅な耐光堅ろう度の改善が認められた。最後に、硫酸銅で媒染処理を行った羊毛繊維の抗菌性を評価したところ、銅イオンによる抗菌効果が強く、メイラード反応の有無に関係なく強い抗菌性(殺菌性)を示した。

文 献

1. T. Kawakami, K. Isama, H. Nakashima, T. Tsuchiya, and A. Matsuoka, *J. Environ. Sci. Heal. A*, **45**, 1281 (2010).
2. T. Ohe and Y. Yoshimura, *Text. Res. J.*, **84**, 539 (2014).
3. T. Ohe, Y. Yoshimura, and Y. Shimada, *Kagaku to Kogyo*, **88**, 89 (2014).
4. T. Ohe, Y. Yoshimura, and Y. Shimada, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 187 (2014).
5. J. E. Hodge, *J. Agric. Food Chem.*, **1**, 928 (1953).
6. Y. Tomoda, M. Nakamura, and Y. Yoshihiro, *University of Tokyo Seisan Kenkyu*, **7**, 37 (1955).
7. S. H. Ashoor and J. B. Zent, *J. Food Sci.*, **49**, 1206 (1984).
8. J. M. Ames, *Food Chem.*, **62**, 431 (1998).
9. S. Sasaki, Y. Shirahashi, K. Nishiyama, H. Watanabe, and F. Hayase, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 2529 (2006).
10. A. G. Gornall, C. J. Bordawill, and M. M. David, *J. Biol. Chem.*, **177**, 751 (1949).
11. Y. Kohama, *Review of Living Science*, **42**, 37 (2011).
12. T. Ohe, K. Moriyoshi, T. Ohmoto, Y. Yoshimura, and Y. Shimada, *Sen'i Gakkaishi*, **71**, 151 (2015).