

銅塩処理した消臭布の色変化による消臭機能の可視化

(お茶の水女子大) ○雨宮敏子

1. 緒言

これまでに主に直接染料と銅塩を用いた後媒染染色布のエタンチオール消臭特性を追究してきた。銅の酸化作用を利用した消臭に対する評価は、気体検知管法やガスクロマトグラフ法で行ってきたが、近年ではさらに、特別な機器や装置を用いずに消臭機能を可視化することを目指している。エタンチオールとアンモニアによる混合臭の消臭前後の布色変化、および、ビシンコニン酸 (BCA) 法¹⁾を応用した消臭布上での銅の価数変化の可視化について、既報²⁾³⁾の内容を中心に報告する。

2. 実験

2-1 混合臭に対する消臭前後の布色変化²⁾

綿ブロードを後媒染し、試料布を調製した。染料は、C. I. Direct Red 28 (Congo Red, 以下 CR), C. I. Direct Blue 1 (B1), C. I. Direct Violet 1 (V1), C. I. Direct Violet 39 (V39), 媒染剤に硫酸銅(II)五水和物を用いた。染色および媒染は 5%owf, 浴比 1:30 にて行った。試料布は約 50%RH で調湿後、消臭実験に供した。試料布 2.0 g を 2 L のテドラーバッグに入れて脱気後、100ppm のエタンチオールおよび 1000ppm のアンモニアを含む空気を導入した。気体検知管で気相中のエタンチオールおよびアンモニア残存濃度を継時的に測定した。消臭実験前後において、積分球付属装置を備えた紫外可視分光光度計 (UV-2600 with ISR-2600, 島津) を用いて拡散反射率を測定し、K/S スペクトルを算出した。実験は 25°C で行った。

2-2 消臭布上の銅の価数変化の可視化³⁾

BCA 試薬 A 液および硫酸銅(II)五水和物を含む B 液を常法¹⁾にて調製した。綿ブロード 2.0 g を A 液 : B 液 = 50:1 の体積比で混合した C 液に浴比 1:30 で 60 分間浸漬し、乾燥後、2-1 と同様に調湿した。2 L テドラーバッグに試料布を入れて脱気し、エタンチオール 100ppm を含む空気を導入した。炎光光度検出器を備えたガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津) にて所定時刻における気相中のエタンチオール残存量とジエチルジスルフィド生成量を測定するとともに、2-1 と同様に試料布の K/S スペクトルを得た。

3. 結果と考察

3-1 混合臭に対する消臭前後の布色変化²⁾

媒染布および CR, V39 媒染染色布のエタンチオール消臭能は、アンモニアの共存下の方が顕著に高かった。一方、B1, V1 媒染染色布では混合臭の方が低い消臭能を示した。試料布の銅はアンモニアが配位することで酸化触媒能に変化が生じ、その変化は染料種に依存することがわかった。アンモニア消臭能は、いずれの試料布も単一臭と混合臭で違いはなかった。消臭実験開始 5 h 後、エタンチオール単一臭の除去前後のスペクトルには変化が見られなかった。アンモニアとの混合臭においては、CR 媒染染色布について、媒染により出現した 650nm 付近の肩がアンモニア消臭後に消失し、染色のみの場合のスペクトルと一致した。染料と結合した銅にアンモニアが配位し、その強い配位力により銅が染料から脱離したものと考えられ、染料および綿布から脱離した銅はエタンチオール酸化触媒能が高く、染料と結合したままの銅は酸化触媒能が低いことが示唆された。一方、24 h 経過すると、V1 と V39 の媒染染色布のスペクトルにも変化が生じていた。CR と比して銅の脱離速度が低いことが推察された。

3-2 消臭布上の銅の価数変化の可視化³⁾

担持された銅量は布 1 g あたり 3 μmol であった。消臭実験の時間経過にしたがいエタンチオール残存濃度の低下とジエチルジスルフィドの生成が認められるとともに、試料布の発色が薄桃色から濃色へと進んだ。綿繊維に担持された Cu^{2+} がエタンチオールを酸化し、自身は Cu^{+} に還元されて BCA との錯体形成により発色したものと考えられる。布色の変化は目視でも確認できたものの、発色した布表面の最大吸収波長 560 nm における K/S 値の変化は極めて低い値の範囲内であり、定量的な考察までには至っていない。詳細な機構解明とともに今後の課題である。

文献

- 1) P. K. Smith et al., *Analytical Biochemistry*, 150, 76-85 (1985).
- 2) 雨宮敏子, 日本繊維製品消費科学会 2022 年年次大会・研究発表要旨, p.120 (2022).
- 3) 雨宮敏子, 繊維学会予稿集 2021, 76(1), 1PA121 (2021).

Visualization of the deodorizing function of fabrics treated with a copper salt by color change,
Toshiko AMEMIYA: Ochanomizu University, 2-1-1, Otsuka, Bunkyo, Tokyo 112-8610, Japan, Tel:
03-5978-2036, E-mail: amemiya.toshiko@ocha.ac.jp