

# エアバブル水ならびにオゾンバブル水による各種染色絹布の退色性

## Discoloration of Various Dyed Silk Fabrics by Immersion into Water Containing Fine Bubbles of Air or Ozone

安川あけみ\*・服山 桃子\*  
Akemi YASUKAWA\*・Momoko FUKUYAMA\*

### 要 旨

ファインバブル (FB) 水による染色布の退色性を調べるために、3種類の植物色素 (スチューベン果皮、紫および茶色タマネギ外皮) を染色材料として、6種類の金属 ( $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Fe^{3+}$  および  $Cu^{2+}$ ) を媒染剤として絹布を染色し、純水、空気 (air) FB 水ならびにオゾン ( $O_3$ ) FB 水中に染色布を浸漬して比較した。処理前後の各試料布の表面色を評価するために、分光式色彩計で  $L^*$ 、 $a^*$  および  $b^*$  を測定し、 $\Delta E^*$  を算出して色彩の変化を検討したところ、液体による比較では、 $O_3$  FB 水 > air FB 水 > 純水の順で退色が大きかった。 $O_3$  FB 水と air FB 水の差は  $O_3$  の脱色力によると考えられ、air FB 水と純水の差は気泡の帯電と機械力によると考えられる。また、媒染剤による比較では、無媒染 >  $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$  >  $Ti^{4+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  の順で退色が大きかった。さらに、植物色素での比較では、スチューベン果皮 > 紫タマネギ外皮 > 茶色タマネギ外皮の順で退色が大きかった。主としてスチューベン果皮にはアントシアニン類色素が、茶色タマネギ外皮にはフラボノール類のケルセチンが、紫タマネギ外皮にはアントシアニン類色素とケルセチンが含有されていることから、アントシアニン類色素がより退色しやすいと考えられる。

キーワード : ファインバブル、オゾン、染色、絹布、媒染剤、アントシアニン

### 1. 緒 言

ファインバブル (FB) 水、すなわち、微細気泡を含有させた水に関する技術は、環境、農業、水産業、食品、医療をはじめとする様々な分野で研究開発や利用が進んでいる<sup>1-3)</sup>。FB とは直径  $100 \mu m$  以下の気泡を指す。このうち、直径  $1 \mu m \sim 100 \mu m$  をマイクロバブル (MB)、直径  $1 \mu m$  以下をウルトラファインバブル (UFB) と呼んで区別し、その総称が FB と定義されている<sup>1-3)</sup>。この FB 技術は日本発の技術であり<sup>1)</sup>、節水、低温処理、薬剤の削減などの環境負荷の軽減や、エネルギーの削減が可能な新技術として注目されている<sup>1, 2)</sup>。

著者らはこれまでに、種々の染料を用いた布の染色における UFB 水の利用効果を検証した<sup>4)</sup>。併せて、UFB 水と純水の表面張力および布への吸水速度を測定して比較した。その結果、酸性染料-羊毛の組み合わせをはじめ特定の繊維と染料の組み合わせにおいて

濃色化が認められたが、UFB 水は攪拌や狭隘な管を通過することによりその特性を失うことが示唆され、気泡を維持しつつ染色を継続することにより、一層の効果が期待できることがわかった<sup>4)</sup>。

FB 水は、気泡が小さいために気体の単位面積当たりの液体との接触面積が大きいことと、気泡内部の圧力が高いことから、気体を効率よく溶解させることができる<sup>2)</sup>。このため、大気を含有させた空気 (air) FB 水が各種の洗浄<sup>1-3, 5-7)</sup> やカキの養殖<sup>1, 2)</sup> に利用されている他、大気以外の気体を用いた各種 FB 水も作られており、種々の分野で利用されている。例えば、酸素 FB 水は農作物の育成や魚の養殖に、オゾン ( $O_3$ ) FB 水は殺菌に、二酸化炭素 FB 水は中和処理に、窒素 FB 水は食品の鮮度維持に、フッ素 FB 水は医療分野に用いられるなど各々実用化が進んでいる<sup>1, 2)</sup>。

このうち  $O_3$  FB 水は、綿布の漂白効果<sup>8)</sup> や植物色素に対する脱色の影響が報告されている<sup>9, 10)</sup>。後者では、植物色素としてストロベリージュース<sup>9)</sup> やグレー

\* 弘前大学教育学部家政教育講座

\* Department of Home Economics, Faculty of Education, Hirosaki University

プジュース<sup>10)</sup>を用いている。ストロベリーには主にアントシアニン類色素のペラルゴニジン-3-グルコシドが<sup>9)</sup>、グレープには同様にアントシアニン類色素のシアニジン-3-グルコシド、デルフィニジン-3-グルコシドおよびマルビジン-3-グルコシドが含有されるため<sup>10)</sup>、アントシアニン類色素に対する脱色作用は調べられているが、他の植物色素に対する検証は不明である。

そこで本研究では、主にアントシアニン類色素を含有する黒ブドウの一種で、青森県津軽地方の特産品であるスチューベン果皮、フラボノール類のケルセチンが主な含有色素である茶色タマネギ外皮、ならびに、アントシアニン類とケルセチンを併せ持つ紫タマネギ外皮の3種の植物を染色材料として絹布を染色し、O<sub>3</sub>FB水、air FB水、純水への浸漬実験を行い、染色布の色彩の変化を調べた。

## 2. 方法

### 2-1. 試料と試薬

試料布はJIS染色堅ろう度試験用添付白布の絹布(羽二重、14目付、厚さ0.10 mm)で、日本規格協会から入手した。染色前に予め、30°Cの水中で10 minの攪拌を2回繰り返して精製した。染色には5×5 cm<sup>2</sup>の大きさに裁断し、染色ムラを防ぐため、一旦ぬらした後、絞って用いた。

植物染料として、黒ブドウの一種である青森県産のスチューベン果皮(冷凍)、紫タマネギ外皮(乾燥)ならび茶色タマネギ外皮(乾燥)を用いた。スチューベン果皮を用いた染色については、これまでの研究<sup>11)</sup>より染色布の色彩のバリエーションが多くないことがわかっているため無媒染染色のみとした。一方、紫および茶色タマネギ外皮では無媒染染色の他、硝酸マグネシウム六水和物(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、(Mg<sup>2+</sup>))、硝酸アルミニウム九水和物(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、(Al<sup>3+</sup>))、硝酸カルシウム四水和物(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、(Ca<sup>2+</sup>))、30%硫酸チタン(IV)溶液(Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、(Ti<sup>4+</sup>))、塩化鉄(III)六水和物(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、(Fe<sup>3+</sup>))および硫酸銅(II)五水和物(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、(Cu<sup>2+</sup>))の6種類の金属を媒染剤として用いた。これらの試薬はナカライテスク(株)より入手した。

### 2-2. 染色液の調製

各染色液は以下のように調製した。スチューベン染色では、冷凍のスチューベン果皮に同重量の水を加

え、加熱して80°Cに達した後、この温度を20 min維持して色素を抽出した。加熱を止めた後、果皮を除去して染色液を得た。

タマネギ外皮については、乾燥重量5 gの外皮の泥を落とし、100 cm<sup>3</sup>の水に浸し、中火で穏やかな沸騰状態を5 min間維持して色素を抽出した。火を止めた後、外皮を除去して染色液を得た。染色液が必要な量になるまでこの操作を繰り返し、調製した液を混合した。以上のようにして得られた3種類の溶液はpH 3.3-pH 3.7の酸性で、特にpH調整せずに染色に用いた。

### 2-3. 布の染色

布の染色は、スクリーン栓付き500 cm<sup>3</sup>ポリプロピレン(PP)製容器中で、染色液10 cm<sup>3</sup>に試料布(5×5 cm<sup>2</sup>)を浸漬し、マルチオープン中で温度管理しておこなった。スチューベンの無媒染染色では、50°Cで20 min間浸染した。2種のタマネギ外皮の無媒染染色では、25°Cで1 h浸染した。染色後の布はホーロー製のボウル中で1.5 dm<sup>3</sup>の水で振りすぎを2回行い、マルチオープン中40°Cで乾燥した後、遮光デシケーター中で保管した。

媒染染色では、無媒染染色と同様に浸染した布を、10 mmol/dm<sup>3</sup>の各金属溶液10 cm<sup>3</sup>中にr. t.で30 min浸漬した。媒染後の布は無媒染染色布と同様に振りすぎ、乾燥、保管を行った。水は、染色および布の浸漬にはSartorius(株)製アリウム611により製造した純水(>18 MΩ·cm)を、布の精製と振りすぎには水道水を用いた。

### 2-4. 布の浸漬処理

air FB水は、茨城県産業技術イノベーションセンターにて保有する、加圧溶解方式の高濃度マイクロバブル発生装置((株)資源開発研究所A-01型)を用いて製造した。気泡径は100 μmφ以下の種々の大きさが混合しているが10 μmφ前後が多いという測定結果を得ている。O<sub>3</sub>FB水は、同様の装置に無声放電式オゾンガス発生装置を取り付けて循環製造した。この様子をFig. 1に示す。

染色布の浸漬処理は3種類の液体、すなわち、純水、air FB水ならびにO<sub>3</sub>FB水で比較した。300 cm<sup>3</sup>ビーカーに各々の液体10 cm<sup>3</sup>を取り、r. t.で染色布を浸漬した。浸漬時間は、スチューベンの無媒染染色布とO<sub>3</sub>FB水を用いて1 minから15 minまで時間を変えて浸漬実験を行い、その結果から決定した。浸漬後の布はマルチオープン中40°Cで乾燥し、遮光デシケ



Fig. 1 Apparatus of producing O<sub>3</sub> FB water.

ター中で保管した。

## 2-5. 測定方法

染色前後の布の色彩評価は目視で行うとともに、分光式色彩計（日本電色工業（株）SE-2000）で CIE L\*a\*b\* を測定した。測定範囲は10 mm φで、布を4枚重ねにし、表裏4ヶ所の平均値を求めた。L\* は明度、a\* は赤み（+）から緑み（-）、b\* は黄み（+）から青み（-）を表す。染色前の白布を基準色とし、各々の染色布との色差、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  および  $\Delta b^*$  を算出し、次式に代入して  $\Delta E^*$  を算出した。

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

ここで、数値が大きいほど、白布との差が大きいこと、すなわち濃色に着色していることを表す。さらに、 $\Delta E^*$ 、L\*、a\* および b\* について、処理前の染色布の値から O<sub>3</sub> FB 水で処理後の布の値を差し引いた以下の値も算出した。

$$\Delta E^*_{\text{before}} - \Delta E^*_{\text{O}_3}$$

$$L^*_{\text{before}} - L^*_{\text{O}_3}$$

$$a^*_{\text{before}} - a^*_{\text{O}_3}$$

$$b^*_{\text{before}} - b^*_{\text{O}_3}$$

ここで、

$\Delta E^*_{\text{before}}$  : 染色後、浸漬前の布の  $\Delta E^*$

$L^*_{\text{before}}$  : 染色後、浸漬前の布の L\*

$a^*_{\text{before}}$  : 染色後、浸漬前の布の a\*

$b^*_{\text{before}}$  : 染色後、浸漬前の布の b\*

$\Delta E^*_{\text{O}_3}$  : 染色後、O<sub>3</sub> FB 水に浸漬した布の  $\Delta E^*$

$L^*_{\text{O}_3}$  : 染色後、O<sub>3</sub> FB 水に浸漬した布の L\*

$a^*_{\text{O}_3}$  : 染色後、O<sub>3</sub> FB 水に浸漬した布の a\*

$b^*_{\text{O}_3}$  : 染色後、O<sub>3</sub> FB 水に浸漬した布の b\*

## 3. 結果と考察

### 3-1. 処理前の染色布の色調

種々の条件で染色した絹布の写真を、Fig. 2「(A) before」に示している。スチューベン果皮による無媒染染色布、紫および茶色タマネギ外皮による無媒染ならびに Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> の6種類の媒染染色布を順に並べている。これらの写真から、スチューベン染色布は紫色、紫タマネギ染色布ではピンク、黄緑系、茶色、灰色と種々の色、茶色タマネギでは種々の茶色系に加えて灰色の染色布が得られることがわかった。

### 3-2. 処理時間の決定

水、air FB 水ならびに O<sub>3</sub> FB 水への染色布の浸漬時間を決定するために、スチューベン染色布と O<sub>3</sub> FB 水を用いて、浸漬時間を変えて布の色の変化を調べた。結果を Fig. 3に示す。横軸は浸漬時間で縦軸は布の  $\Delta E^*$  である。この図から、浸漬時間が長くなると  $\Delta E^*$  が低下する、すなわち染色布の色が退色するが、5 min 以上では変化が鈍くなり、10 min 以上ではほぼ変化がないことがわかった。この結果から、本実験での液体への布の浸漬時間を10 min と決定した。

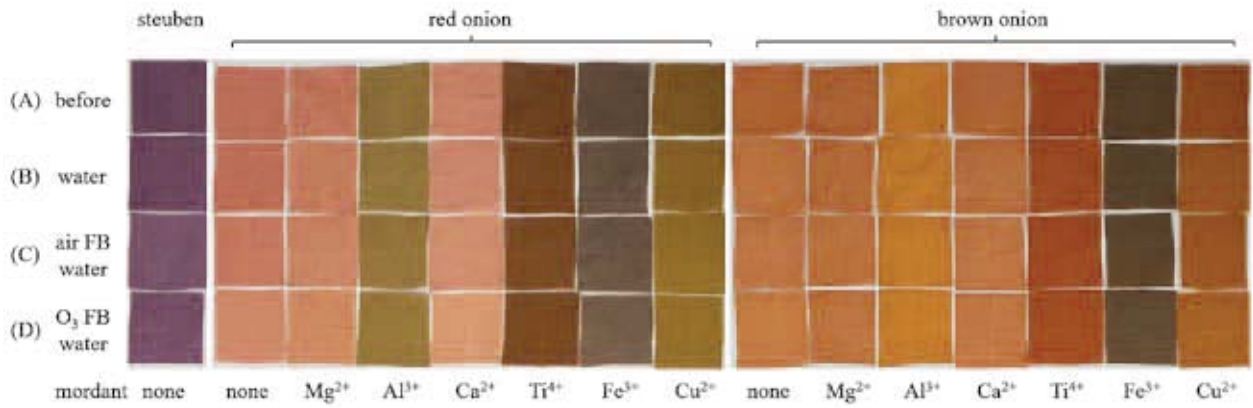


Fig. 2 Pictures of silk fabrics dyed using various natural dye before and after different treatments.

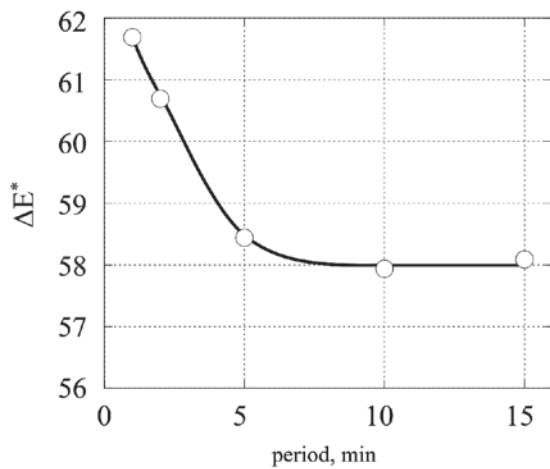


Fig. 3 ΔE\* of silk fabrics dyed using steuben skin without mordant and immersed in O<sub>3</sub> FB water for different periods.

### 3-3. 種々の液体に浸漬した染色布の色調

#### 3-3-1. 処理液体による比較

Fig. 2 (A) に示した各染色布を、純水、air FB 水ならびに O<sub>3</sub> FB 水に10 min 浸漬した後の布の写真、各々 Fig. 2 (B)、(C) および (D) に示している。目視では、air FB 水および O<sub>3</sub> FB 水で処理したスチューベン染色布で少し色が薄くなる様子が認められるが、あまり大きな変化は見られなかった。

色差から算出した ΔE\* を Table 1 に示す。数値が

大きいほど濃色であることを表している。スチューベンでは浸漬前の63.15から、純水61.44、air FB 水58.89、O<sub>3</sub> FB 水57.94と明らかに数値が低下し、退色が進むことがわかる。紫タマネギでも、一例を挙げれば、無媒染で浸漬前49.93、純水49.29、air FB 水46.79、O<sub>3</sub> FB 水46.66など順に退色が進んだ。Mg<sup>2+</sup> 媒染で純水と air FB 水にわずかな逆転があるものの、その他のすべての条件でスチューベンと同様に純水、air FB 水、O<sub>3</sub> FB 水の順に ΔE\* が低下することがわかった。

これに対し茶色タマネギでは、ΔE\* の低下が純水、air FB 水、O<sub>3</sub> FB 水の順ではないものも多く、スチューベンや紫タマネギに比べて一定の傾向がないように見える。しかし、すべての条件で処理前の染色布の ΔE\* より O<sub>3</sub> FB 水処理後の ΔE\* が低い結果が得られた。

ΔE\* は染色布の色の変化を1つの数値で表せる便利なものであるが、L\*、a\* および b\* から算出されるので、L\*、a\*、b\* のいずれが ΔE\* の変化に寄与しているかが不明である。そこで、種々の液体に浸漬した染色布の L\*、a\* および b\* を Table 2~4 に示した。まず L\* (Table 2) については、スチューベンと Ti<sup>4+</sup> 媒染以外の紫タマネギで純水、air FB 水、O<sub>3</sub> FB 水の順に明度が高くなる、すなわち色が薄くなることがわかった。また、茶色タマネギでは順位の入替

Table 1 ΔE\* of various dyed fabrics before and after immersion into different liquids.

natural dye	steuben								red onion								brown onion					
	mordant		none	none	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	none	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>					
(A) before treatment			63.15	49.93	48.24	55.06	45.91	63.17	58.08	60.79	54.27	53.54	60.37	53.95	65.57	59.38	66.13					
(B) immersed in water			61.44	49.29	47.11	54.51	45.00	62.90	57.93	60.77	53.92	53.09	59.71	53.56	65.38	59.32	66.13					
(C) immersed in air FB water			58.89	46.79	47.21	54.26	44.84	62.62	57.69	60.55	52.87	52.84	59.43	53.19	65.88	59.35	66.15					
(D) immersed in O <sub>3</sub> FB water			57.94	46.66	47.12	53.93	44.74	62.53	57.51	60.43	52.87	52.71	59.57	53.17	65.28	59.12	65.93					

Table 2 L\* of various dyed fabrics before and after immersion into different liquids.

natural dye	steuben		red onion						brown onion						
	none	none	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	none	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
(A) before treatment	40.90	57.26	59.25	52.10	61.04	41.91	42.20	49.30	59.13	59.52	60.98	58.62	49.38	42.98	52.51
(B) immersed in water	41.74	57.77	60.02	53.05	61.85	41.50	42.32	49.73	59.12	59.53	61.31	58.77	49.09	42.98	53.14
(C) immersed in air FB water	43.73	60.22	60.12	53.77	62.21	41.87	42.61	51.36	59.97	59.63	62.06	59.32	48.29	42.76	52.52
(D) immersed in O <sub>3</sub> FB water	44.71	61.23	61.87	54.93	64.50	41.68	43.14	51.52	61.62	59.89	61.77	59.35	49.24	43.26	52.80

Table 3 a\* of various dyed fabrics before and after immersion into different liquids.

natural dye	steuben		red onion						brown onion						
	none	none	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	none	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
(A) before treatment	24.97	18.86	16.92	-1.38	15.69	11.17	3.47	0.42	17.17	16.85	13.26	17.02	21.27	5.01	13.74
(B) immersed in water	22.31	18.41	16.08	-0.75	15.34	10.45	3.06	0.99	17.03	16.60	12.87	16.86	21.06	5.00	13.45
(C) immersed in air FB water	20.44	16.87	16.00	-0.01	14.71	10.21	3.22	0.53	16.40	16.35	12.30	16.50	21.02	4.70	13.66
(D) immersed in O <sub>3</sub> FB water	20.08	15.36	13.84	-0.91	12.46	10.30	2.99	0.35	14.73	15.90	11.77	15.70	20.40	5.14	13.25

Table 4 b\* of various dyed fabrics before and after immersion into different liquids.

natural dye	steuben		red onion						brown onion						
	none	none	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	none	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
(A) before treatment	-8.11	21.21	22.64	30.00	21.72	26.22	14.75	36.03	33.32	32.81	45.54	32.32	38.09	21.08	45.68
(B) immersed in water	-8.99	21.18	22.25	30.49	21.48	25.02	14.86	36.60	32.83	32.23	45.07	31.96	37.51	20.99	46.39
(C) immersed in air FB water	-8.70	21.33	22.67	31.09	22.17	25.24	14.96	38.31	32.44	32.08	45.47	32.19	37.37	20.54	45.76
(D) immersed in O <sub>3</sub> FB water	-9.26	23.82	26.45	32.14	26.50	24.49	16.24	38.33	35.11	32.41	45.57	32.56	37.93	21.13	45.85

わりが多かった。しかし、紫および茶色タマネギいずれにおいても、Ti<sup>4+</sup>媒染以外ではすべて処理前の染色布のL\*よりO<sub>3</sub>FB水処理後のL\*が高い結果となった。

つぎに、a\* (Table 3) の値を見ると、紫タマネギ-Al<sup>3+</sup>媒染のみマイナス値で緑みを示し、それ以外はすべて赤みを示した。茶色タマネギよりも紫タマネギで純水、air FB水、O<sub>3</sub>FB水の順ではない変化が見られた。しかし、茶色タマネギ-Fe<sup>3+</sup>以外の条件では、すべて処理前のa\*よりO<sub>3</sub>FB水処理後のa\*で絶対値が低い結果が得られ、浸漬処理により赤みまたは緑みが減少することがわかった。

最後にb\* (Table 4) については、スチューベンのみマイナス値で青みを示し、それ以外はすべて黄みを示した。純水、air FB水、O<sub>3</sub>FB水の順に、スチューベンでは青みが増し、紫タマネギではTi<sup>4+</sup>媒染以外で黄みが増した。これに対して茶色タマネギでは無媒染で黄色が少し増したものの、媒染染色布では大きな変化や一定の傾向が認められなかった。

以上の結果から、全体の傾向として、純水処理、air FB水処理、O<sub>3</sub>FB水処理の順に染色布を退色させ、特にスチューベンと紫タマネギを用いた染色布において赤みが低下し、黄みまたは青みが増加する傾向が認められた。純水に比べてair FB水で退色が大きいのは、気泡の帯電と機械力によるものと考えられる。なぜなら気泡がマイナスに帯電しており、プラスに帯電している物質を吸着すること<sup>1, 5)</sup>、気泡が固体表面で崩壊する際に極微量のジェット流が発生し、洗浄効果を上げるとの報告<sup>1)</sup>があるからである。また、air FB水よりもO<sub>3</sub>FB水で一層退色が大きくなるのはO<sub>3</sub>による脱色のためと考えられる。これはO<sub>3</sub>FB水により綿布が漂白されるという報告<sup>8)</sup>があることからわかる。

### 3-3-2. 染色材料および色素による比較

これまでの結果から、3種の液体のうちO<sub>3</sub>FB水での処理が最も退色を引き起こすことがわかったので、 $\Delta E^*$ 、L\*、a\*およびb\*について処理前の染色布

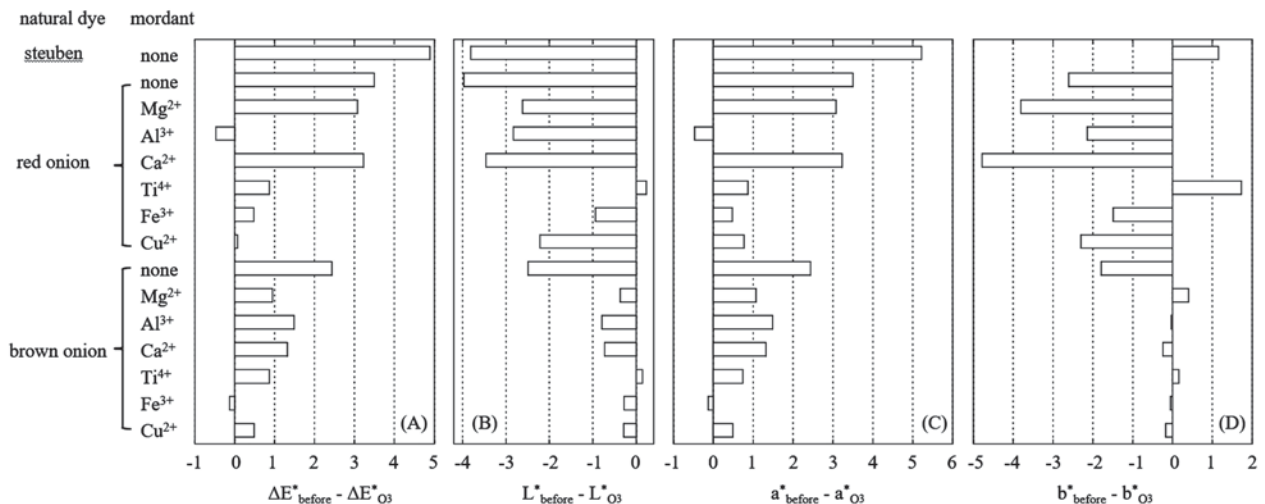


Fig. 4 :  $\Delta E^*_{\text{before}} - \Delta E^*_{O_3}$ ,  $L^*_{\text{before}} - L^*_{O_3}$ ,  $a^*_{\text{before}} - a^*_{O_3}$  and  $b^*_{\text{before}} - b^*_{O_3}$  of silk fabrics dyed using various natural dye.

と  $O_3$  FB 水で処理した染色布の差を Fig. 4 に棒グラフで示した。左から順に、 $\Delta E^*$ 、 $L^*$ 、 $a^*$  および  $b^*$  の変化、すなわち、(A)  $\Delta E^*_{\text{before}} - \Delta E^*_{O_3}$ 、(B)  $L^*_{\text{before}} - L^*_{O_3}$ 、(C)  $a^*_{\text{before}} - a^*_{O_3}$  および (D)  $b^*_{\text{before}} - b^*_{O_3}$  を表している。 $\Delta E^*_{\text{before}} - \Delta E^*_{O_3}$  はプラスの値が大きいほど色の変化が大きいことを示し、 $L^*_{\text{before}} - L^*_{O_3}$  はマイナスの値が大きいほど色が薄くなることを示し、 $a^*_{\text{before}} - a^*_{O_3}$  はプラスの値が大きいほど赤みが減少することを示す。 $b^*_{\text{before}} - b^*_{O_3}$  は、スチューベンの場合はプラスの値が大きいほど青みが増加することを示し、それ以外はマイナスの値が大きいほど黄みが増加することを示す。これらの図から、まず染色材料による比較を行うと、目視でも認識できたスチューベンでは最も退色が大きく、特に赤みの減少が著しいことが確認された。

3 種類の染色材料の無媒染を比較すると、スチューベン、紫タマネギ、茶色タマネギの順で変化が大きく、特に赤みが減少し、黄みが増加することがわかった。したがって、本実験で用いた  $O_3$  FB 水による処理ではスチューベン果皮に含有される色素が最も退色しやすく、茶色タマネギ外皮に含有される色素が最も退色しにくいと言える。

これまでの研究から、スチューベン果皮に含有される色素はデルフィニジン-3-グルコシドとシアニジン-3-グルコシドを主とするアントシアニン類色素であることがわかっている<sup>11, 12)</sup>。一方、茶色タマネギ外皮は一般によく知られているようにフラボノール類のケルセチンが主である<sup>13, 14)</sup>。また、紫タマネギ外皮はアントシアニン類のマルビジン-3-アラビノシドおよびペオニジン-3-グルコシドと、これに加えてケル

セチンを含む 3 種の茶色タマネギと同様の色素を含有していることがわかっている<sup>13, 14)</sup>。以上の結果から、 $O_3$  FB 水による退色は、ケルセチンよりもアントシアニン類色素を退色させやすいと考えられる。

### 3-3-3. 媒染剤の有無と種類による比較

Fig. 4 (A) ~ (D) のグラフから、媒染剤の有無と種類による染色布の退色性を比較する。紫タマネギについて各項目ごとに退色の大きい順に並べると、 $\Delta E^*$  は無媒染・ $Ca^{2+}$ ・ $Mg^{2+}$   $\gg$   $Ti^{4+}$ ・ $Al^{3+}$ ・ $Fe^{3+}$   $>$   $Cu^{2+}$ 、 $L^*$  は無媒染  $>$   $Ca^{2+}$ ・ $Al^{3+}$ ・ $Mg^{2+}$ ・ $Cu^{2+}$   $\gg$   $Fe^{3+}$   $>$   $Ti^{4+}$ 、 $a^*$  は無媒染・ $Ca^{2+}$ ・ $Mg^{2+}$   $\gg$   $Ti^{4+}$ ・ $Cu^{2+}$ ・ $Al^{3+}$ ・ $Fe^{3+}$ 、 $b^*$  は  $Ca^{2+}$   $>$   $Mg^{2+}$   $>$  無媒染・ $Cu^{2+}$ ・ $Al^{3+}$ ・ $Ti^{4+}$   $>$   $Fe^{3+}$  となった。全体として、無媒染  $>$   $Ca^{2+}$ ・ $Mg^{2+}$   $>$   $Al^{3+}$   $>$   $Cu^{2+}$   $>$   $Ti^{4+}$ ・ $Fe^{3+}$  と言えるであろう。

茶色タマネギについて退色の大きい順に並べると、 $\Delta E^*$  は無媒染  $\gg$   $Al^{3+}$ ・ $Ca^{2+}$   $>$   $Mg^{2+}$ ・ $Ti^{4+}$   $>$   $Cu^{2+}$   $>$   $Fe^{3+}$ 、 $L^*$  は無媒染  $\gg$   $Al^{3+}$ ・ $Ca^{2+}$   $>$   $Mg^{2+}$ ・ $Fe^{3+}$ ・ $Cu^{2+}$   $>$   $Ti^{4+}$ 、 $a^*$  は無媒染  $\gg$   $Al^{3+}$ ・ $Ca^{2+}$ ・ $Mg^{2+}$   $>$   $Ti^{4+}$ ・ $Cu^{2+}$   $\gg$   $Fe^{3+}$ 、 $b^*$  は無媒染  $\gg$   $Mg^{2+}$ ・ $Ca^{2+}$ ・ $Cu^{2+}$ ・ $Ti^{4+}$   $>$   $Fe^{3+}$ ・ $Al^{3+}$  となった。全体として見ると、無媒染が圧倒的に退色が大きく、次いで  $Mg^{2+}$ ・ $Al^{3+}$ ・ $Ca^{2+}$   $>$   $Ti^{4+}$ ・ $Fe^{3+}$ ・ $Cu^{2+}$  と言える。

いずれの植物染料でも無媒染で最も退色が大きく、 $Ti^{4+}$ 、 $Fe^{3+}$  および  $Cu^{2+}$  で媒染すると退色が抑えられる傾向が認められた。

## 4. 結論

染色材料としてスチューベン果皮、紫タマネギなら

びに茶色タマネギの外皮を用い、無媒染染色および6種類の媒染剤を用いた媒染染色により染めた絹布を、純水、air FB 水ならびにO<sub>3</sub> FB 水に浸漬して、染色布の色彩の変化を比較検討した。その結果、次のことがわかった。

- (1) 処理液体による比較では、O<sub>3</sub> FB 水、air FB 水、純水の順に染色布を退色させた。
- (2) 染色材料による比較では、スチューベン、紫タマネギ、茶色タマネギの順で退色が大きかった。
- (3) 色素により比較すると、ケルセチンに比較してアントシアニン類色素の方が退色しやすかった。
- (4) 媒染剤を用いない無媒染染色では圧倒的に退色が大きかった。
- (5) 媒染剤の種類による比較では、植物色素や色の系統により多少の差はあるが、全体としていえばTi<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>およびCu<sup>2+</sup>を用いて媒染染色した布は退色しにくく、それに比較してMg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>およびCa<sup>2+</sup>で媒染染色した布は退色しやすかった。
- (6) スチューベンならびに紫タマネギを用いて染色した布は、種々の液体への浸漬により赤みが減じ、黄みが増す傾向が見られた。

## 謝辞

本研究にあたり、ファインバブル水に関する知見のご教示と、茨城県産業技術イノベーションセンターのご紹介をいただいた茨城大学教育学部教授、木村美智子先生に深く感謝申し上げます。また、ファインバブル水の製造、染色布の浸漬実験の場の提供ならびに本実験に関するご助言をいただいた茨城県産業技術イノベーションセンターの皆様にご心より感謝申し上げます。

本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究A、課題番号17H00814）および科学研究費補助金（基盤研究C、課題番号18K02201）の助成によりおこなわれた。

## 参考文献

- 1) 新井喜博、加速するファインバブル技術の産業化、ARCレポート、(株)旭リサーチセンター、1-27、2016

- 2) 経済産業省九州経済産業局、ファインバブル活用事例、<https://www.kyushu.meti.go.jp/seisaku/kankyō/jirei/fbjirei.pdf> 2018 (2019. 11. 7 アクセス)
- 3) 寺坂宏一、ファインバブル技術のトレンドと課題、化学工学、78(9)、580-584、2014
- 4) 安川あけみ、服山桃子、井畑杏莉沙、ウルトラファインバブル水を用いた各種繊維の染色、弘前大学教育学部紀要、120、93-98、2018
- 5) 高橋正好、マイクロ・ナノバブルの基礎と洗浄への応用、オレオサイエンス、17(9)、413-419、2017
- 6) 山口庸子、ファインバブルの水系洗浄への導入、オレオサイエンス、17(9)、421-426、2017
- 7) 木村美智子、川端博子、マイクロバブルを用いた布の洗浄性、茨城大学教育学部紀要、自然科学、66、71-76、2017
- 8) 榎本一郎、武田浩司、長尾梨沙、添田心、星幸則、高橋芳郎、渋谷良一、増子富美、美谷千鶴、オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白効果、東京都立産業技術研究センター研究報告、8、84-87、2013
- 9) B. K. Tiwari, C. P. O' Donnell, A. Patras, N. Brunton, P. J. Cullen, Effect of ozone processing on anthocyanins and ascorbic acid degradation of strawberry juice, Food Chemistry, 113, 1119-1126, 2009
- 10) B. K. Tiwari, C. P. O' Donnell, A. Patras, N. Brunton, P. J. Cullen, Anthocyanins and color degradation in ozonated grape juice, Food and Chemical Toxicology 47, 2824-2829, 2009
- 11) 葛西美樹、安川あけみ、黒ブドウ「スチューベン」果皮の染色における媒染効果、繊維製品消費科学、59(3)、44-54、2018
- 12) 葛西美樹、安川あけみ、神鳥和彦、青森県産黒ブドウ「スチューベン」果皮を用いた染色、繊維製品消費科学、58(6)、35-43、2017
- 13) 安川あけみ、前田圭香、紫タマネギ外皮による絹布の染色—茶色タマネギとの比較から—、日本家政学会誌、68(5)、14-22、2017
- 14) 安川あけみ、前田圭香、紫タマネギ外皮を用いた絹布の染色—茶色タマネギ外皮との比較および絹布との比較—、日本家政学会誌、69(1)、18-26、2018

(2020. 1. 14 受理)