

## 技術論文

# 羊毛染色布の光退色に及ぼす 羊毛の細胞膜錯合体の影響

## *Influences of the Cell Membrane Complexes(CMC) of Wool on the Photofading of Dyed- Wool*

菅井 実夫\* 上甲 恭平\*\*  
*Jitsuo Sugai Kyohei Joko*

古賀 城一\*\*\*  
*Joichi Koga*

The presence of Cell Membrane Complexes (CMC) of wool fibers may have a large effect on the photostability of dyed-wool. The influences of the Cell Membrane Complexes(CMC) of wool on the photostability of Crystal-violet(CV) on dyed wool and in aqueous solutions have been studied. It was found that 1)the photostability of CV dye on the solvent extracted wool was improved and 2)the photofading of CV in aqueous solutions is accelerated by the presence of soluble CMC components.

### 1. 緒言

羊毛繊維では、精練などの前処理の条件によって染色布の耐光堅牢度が異なることが工場現場で経験されている。例えば、有機溶剤で精練した羊毛の染色布は一般に水系で精練した染色布に比較して、耐光堅牢度が高いと言われている。この堅牢度の相違は羊毛表面に付着している脂質やワックスの洗浄効果による羊毛の黄変に関係したもので、染料自身の退色に直接関係していないと考えられていた。しかしながら、最近、有機溶剤で抽出されやすい繊維の細胞膜錯合体（以下、CMCと略す）が羊毛を構成しているケラチンタンパク質に含まれるシスチンやシステインの酸化または還元作用による染色布の変退色において、メディエーター（媒介物）として重要な役割を果たしていることが見だされた<sup>1)</sup>。CMCは羊毛繊維内で唯一の連続層を形成し、表皮と皮質細胞ならびに皮質細胞間を接合する役割を持った組織である。この、CMCは非ケラチンタンパク質および脂質によって構成され<sup>2)3)4)5)</sup>ており、ギ酸やn-プロピルアルコール水溶液に

よってコルテックス細胞を損傷させることなく抽出することができること<sup>6)</sup>が知られている。

本研究では、汎用染料ではないが光反応機構がよく調べられているクリスタルバイオレット<sup>7)8)</sup>（以下CVと略す）を用い、このCMCがCV染色羊毛の耐光堅牢度に及ぼす影響について検討し、CMCの機能について知見を得ることを目的とした。

### 2. 実験

#### (1) 光退色試験用羊毛試料の調製

試料としては、堅牢度試験用添付布を用い、これを以下の方法により前処理した。

(a) n-プロパノール処理：40および50℃の50V/V% n-プロパノール水溶液、浴比1：15で所定時間処理した。

(b) iso-プロパノール処理：50V/V% iso-プロパノール水溶液で55℃で15時間、70℃で8時間、ともに浴比1：40で処理した。

(c) ギ酸処理：99%ギ酸を用いて40℃、5時間、浴比1：20で処理した。

いずれの試料も所定の処理の後、蒸留水で充分洗浄し乾燥した。

#### (2) 染色方法

各前処理羊毛試料を濃度 $8.5 \times 10^{-6}$  mol/lのCV水溶液で、

\* 生産技術部繊維加工技術研究室

\*\* 泉佐野技術センター製品開発研究室

\*\*\* 京都女子大学

40℃, 4時間, 浴比1:200で染色した。染色浴はリン酸緩衝液でpH5.93に調整した。染料はクリスタルバイオレット(和光純薬株)市販特級試薬を暗所で無水エチルアルコールから再結晶して用いた。また、未処理羊毛と各羊毛試料はあらかじめ室温でリン酸緩衝液中に24時間放置した後、染色した。

### (3) 光照射

各染色試料をカーボンアーク光源のFA2型スタンダードフェードメータ耐光試験機(スガ試験機株)で、40±1℃, RH65%の条件で2.5~50時間照射した。

### (4) 色差の測定

SM4型カラーコンピュータ(スガ試験機株)を用い、以下に示すハンターの表色系の色差式によって未照射試料を基準とした色差( $\Delta E$ )を求めた。

$$L = 10Y^{1/2} \quad (0 < Y < 100)$$

$$a = 17.5(1.02X - Y)/Y^{1/2}$$

$$b = 7.0(Y - 0.847Z)/Y^{1/2}$$

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

L: 明度

a, b: 色度

$\Delta L$ ;  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ : 明度差; 色度差

X, Y, Z: 三刺激値

$\Delta E$ : ハンター表色系での色差

### (5) 染料の吸収スペクトルの測定

光照射前後の染色試料布より50V/V%エチルアルコール水溶液を用い、浴比1:200で染色染料を抽出し、その吸収スペクトルを日立分光光度計U-3200型で測定した。

### (6) 細胞膜錯合体(CMC)共存下でのクリスタルバイオレット(CV)水溶液の光退色実験

#### (6-A) CMCの抽出

羊毛はメリノ種64番手を使用した。羊毛表面の汚れを除去するための前処理として、n-ヘプタンで12時間ソックスレー抽出を行った。

(a) n-プロパノール抽出: 50V/V%n-プロパノール水溶液, 55℃で4時間, 浴比1:15で処理した。

(b) iso-プロパノール抽出: 50V/V%iso-プロパノール水溶液, 55℃で4時間, 浴比1:40で処理した。

(c) 脂肪酸抽出: 99%脂肪酸水溶液, 25℃で7時間, 浴比1:10で処理した。

羊毛を上記の通り処理して得た溶液から、溶媒を減圧下で留去したのち少量の水を加え凍結乾燥して、粉末状のCMCを得た。

#### (6-B) 光退色試験用染料水溶液の調整

(6-A)で得られた粉末状のCMCをpH5.93のリン酸緩衝液に溶かして、それぞれの濃度が264nmでの吸光度が一定になるように調整した。その溶液にCVを加えて、染料濃度が $8.5(\pm 0.2) \times 10^{-6}$ mol/lになるように調整した。

#### (6-C) 光照射実験

光源としてSHL-100UV-100Wランプ(東芝)を用いた。光照射後、分光光度計により試料溶液の吸光度を測定した。

## 3. 結果と考察

### (1) 羊毛繊維上のCV光退色挙動に及ぼす有機溶剤による抽出処理の影響

ある種の有機溶剤で羊毛を処理すると、繊維内より非ケラチンタンパク質・脂質が抽出され、それにともないCMCの構造が変化する。緒言で述べたように、溶剤精練により耐光堅牢度が増進することが知られているが、耐光堅牢度に対して溶剤により改質されたCMCがなんらかの影響を及ぼすものと考えられる。そこで、CMC抽出溶剤で羊毛を処理することで染色布の耐光堅牢度がどのように影響されるかを検討した。

図1は未処理布およびn-プロピルアルコール水溶液抽出処理布上に染着したCVの退色挙動を布表面の反射率から求めた、ハンター表色系による色差( $\Delta E$ )と光照射時間との関係を示したものである。この図から明らかに、未処理布にくらべて有機溶剤処理布の照射時間に対する色差変化が小さく、有機溶剤処理によりCVの光退色が抑制されていることがわかる。

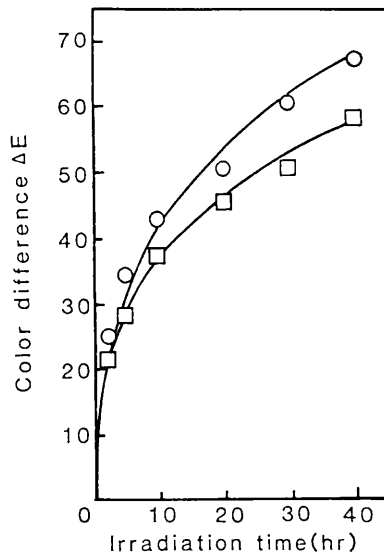


図1 未処理及びn-プロパノール処理した羊毛繊維上の染色CVの光退色挙動—色差( $\Delta E$ )と光照射時間との関係

○ 未処理布

□ n-プロパノール処理布

Effect of n-propanol pretreatment on the color difference of CV dyed wool fiber after irradiation with carbon arc lamp

○ untreated fiber

□ n-propanol pretreated fiber

次に、照射後の染色布に残留する染料量を測定するためエチルアルコールで染色染料を抽出した。図2に、光未照射及び照射布繊維中より抽出された染料濃度の残存率  $(D_t/D_0) \times 100\%$  と照射時間との関係を示した。ここで、繊維上に残留している染料濃度は、染料抽出溶媒中での吸収スペクトルにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) の吸光度で表し、 $D_0$ は未照射布における染料濃度、 $D_t$ は所定時間照射後の染色布上の染料濃度である。この図からも、有機溶剤処理布中の染料の退色が未処理布のそれと比較して抑制されていることがわかる。この結果は、色差の変化量で繊維上の染料量を相対的に表現できることを示している。

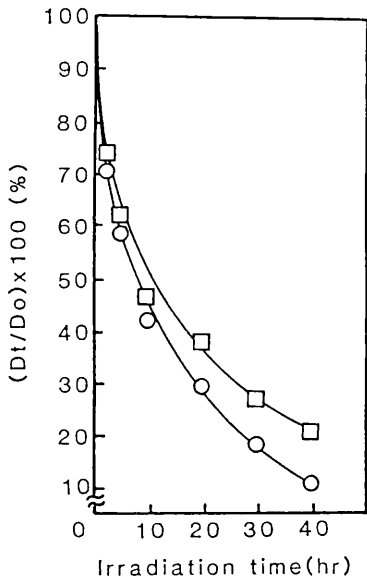


図2 CV染色した未処理及びn-プロパノール処理羊毛繊維上のCVの退色挙動

- 未処理布
- n-プロパノール処理布

Effect of n-propanol pretreatment on the photofading behavior of CV dyed wool fiber

- untreated fiber
- n-propanol pretreated fiber

次に、n-プロピルアルコール処理条件の違いが、光退色抑制効果に影響を及ぼしているかどうかについて、抽出処理時間を変えて検討した。40℃、4時間および16時間のn-プロピルアルコール処理で抽出されたCMC量を200~400nmでの吸光度と比較した。その結果、抽出処理時間が増加すると吸光度も増加することから、CMCの溶出量はn-プロピルアルコール処理時間とともに増大することがわかった。図3には、n-プロピルアルコールで、4時間および16時間抽出処理した布に染色したCV染料濃度の残存率を示したが、長時間処理によって残存率は低

下した。すなわち、有機溶剤によるCMCの抽出量が多くなれば、染色布上での光退色抑制効果が顕著となることから、羊毛染色布における光退色の速度が、羊毛中のCMCの量に依存することがわかった。

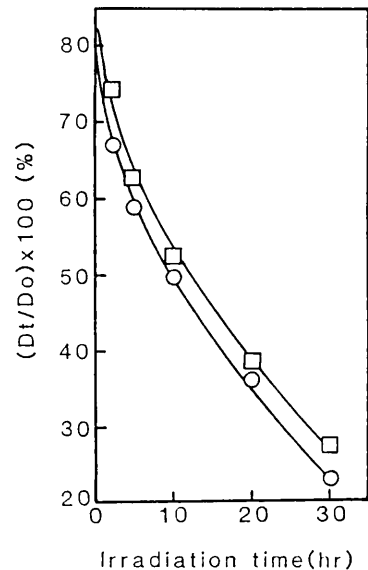


図3 n-プロパノール処理時間の異なる羊毛繊維上のCV退色挙動

- 40℃, 4hr処理布
- 40℃, 16hr処理布

Effect of the pretreatment time with n-propanol on the photofading behavior of CV dyed wool fiber

- 4 hr treatment at 40°C
- 16 hr treatment at 40°C

CMC抽出については、ギ酸、iso-プロピルアルコールによる報告もなされており、n-プロピルアルコールの場合と同様に検討した。図4に抽出処理布と未処理布に染色されたCVの退色挙動を、色差 ( $\Delta E$ ) と照射時間との関係で示した。また、図5には照射後の染色布に残留する染料濃度の残存率を示した。図から明らかのように、いずれの場合にもn-プロピルアルコール処理と同様な退色の抑制効果が見られ、有機溶剤によるCMCの改質が染色布の光退色抑制を促進することがわかった。しかし、有機溶剤の種類および処理条件によって抽出物の内容が異なるものと考えられるにもかかわらず、有機溶剤の違いによる抑制効果の相違は本実験では認められなかった。

すでに述べたが、有機溶剤処理による羊毛繊維が受ける影響については、主に細胞と細胞とを接合する役目をしているCMCの成分であるタンパク質および脂質類の抽出と、それに伴う構造の変化が報告されており、それらが光退色抑制効果をもたらすことは明らかである。

このようにCMC領域の変化が主に退色抑制の原因であ

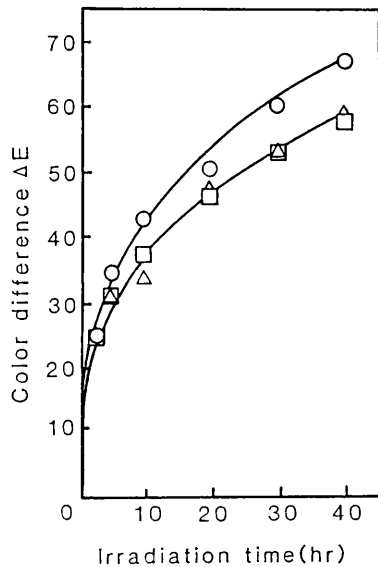


図4 未処理、ギ酸処理及びiso-プロパノール処理した羊毛繊維上の染色CVの光退色挙動—色差(ΔE)と光照射時間との関係

- 未処理布
- ギ酸処理布
- △ iso-プロパノール処理布

Effects of formic acid and iso propanol pretreatment on the color difference of CV dyed-wool fiber after irradiation with carbon arc lamp

- untreated fiber
- formic acid pretreated fiber
- △ iso propanol pretreated fiber

ると考えられ、その要因としては

- 1) 抽出処理によるCMC構造の乱れに伴うCVの染色分散状態の変化による退色速度の低下。
- 2) 電子の移動媒体であるCMC内のタンパク質および脂質類が抽出されることによる光酸化還元反応の低下。
- 3) 光増感作用を有する微量成分の抽出による退色速度の低下。

等が考えられるが、これらについては今後検討したい。

(2) CV水溶液中における退色反応におよぼす抽出成分の添加の影響

前項まではCVの光退色を繊維に染色させた状態で検討し、CMC抽出により羊毛上のCVの耐光堅牢度を向上させることができることを明らかにした。

次に、抽出成分がCVの光反応にどのように影響するかを検討するため、CV水溶液系にCMCの水溶性成分を共存させた系での退色挙動をその吸収スペクトルの変化から検討した。

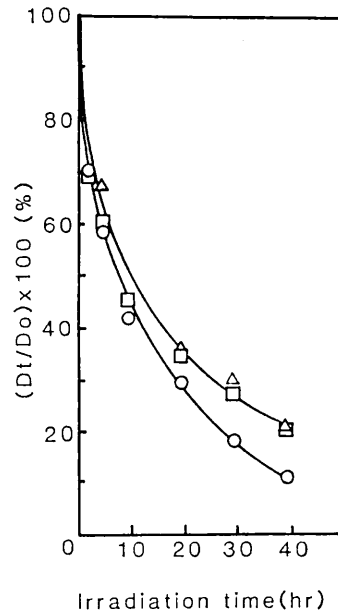


図5 CV染色した未処理、ギ酸処理及びiso-プロパノール処理羊毛繊維上のCV退色挙動

- 未処理布
- ギ酸処理布
- △ iso-プロパノール処理布

Effects of formic acid and iso propanol pretreatment on the photofading behavior of CV dyed-wool fiber after irradiation with carbon arc lamp

- untreated fiber
- formic acid pretreated fiber
- △ iso-propanol pretreated fiber

(3-A) CVの暗反応におよぼす抽出CMC水溶性成分の影響

CVは分子の存在状態や周辺環境に依存する暗反応によっても退色することが知られている。このことから、暗所でのCVの退色挙動と抽出されたCMC成分の影響について検討した。

図6 (A) は室温で25時間暗所にCV緩衝溶液 (pH5.9) を放置したときのCVの吸収スペクトル変化である。この図から明らかなように、スペクトル変化はわずかであり、この条件下ではCVはほとんど分解しないことがわかる。次に、図6 (B) は前図と同条件のCV緩衝溶液にn-プロピルアルコールにより抽出されたCMC水溶性成分を添加し、室温に25時間放置した時の吸収スペクトル変化である。添加直後のスペクトルに変化が見られなかったことから、基底状態での両者の相互作用はないものと考えられる。従って、暗反応下ではCMC水溶性抽出物はCVの退色になんら影響していないことがわかる。また、他の溶媒により抽出されたCMC水溶性成分を添加した場合に

においても同様の結果が得られた。すなわち、抽出CMC水溶性成分の組成にかかわらずCMC水溶性成分そのものにはCVを分解退色させる作用はないと考えることができる。

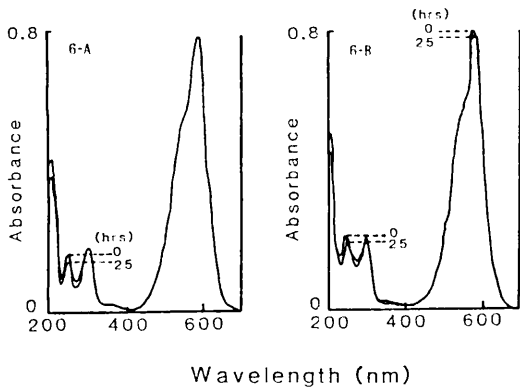


図6 A) 暗反応下でのCV緩衝溶液の吸収スペクトル変化  
 B) 暗反応下で、n-プロパノール抽出した水溶性CMCを添加したCV緩衝溶液の吸収スペクトル変化  
 Absorption spectra of (A) : CV buffered solution kept in the dark and (B) : An aqueous mixture of CV and CMC extracted by n-propanol kept in the dark

(3-B) CVの光退色におよぼす抽出CMC水溶性成分の影響

n-プロピルアルコールにより抽出された抽出CMC水溶性成分の無添加および添加したCV緩衝溶液に室温下で、フィルターなしの200~600nmの波長をもつ光を照射した時のCVの吸収スペクトル変化を図7 (A) および図7 (B) に示した。

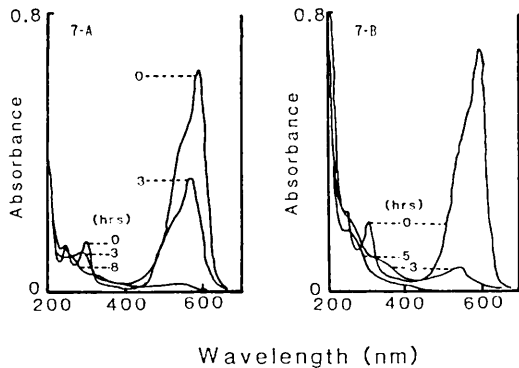


図7 A) CV緩衝溶液の光 (200~600nm) 照射下での吸収スペクトル変化  
 B) n-プロパノール抽出した水溶性CMCを添加したCV緩衝溶液の光 (200~600nm) 照射下での吸収スペクトル変化

Absorption spectra of (A) : CV buffered solution and (B) : An aqueous mixture of CV and CMC extracted by n-propanol after irradiation with carbon arc lamp

図7 (A) において、3時間までの場合、スペクトルの $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ および $\lambda_3$ の吸収は短波長にシフトしながら減少し、300~400nmの吸収が増加した。8時間照射すると、 $\lambda_1$ は25nmブルーシフトして565nmに現れ、 $\lambda_2$ のピークは消滅し、260nm付近に新たな吸収が現れている。CMC水溶性成分添加系のスペクトル変化を図7 (B) に示したが、無添加系と同様のスペクトル変化を示すが変化は急激で、5時間で $\lambda_1$ のピークは完全に消滅している。また、抽出溶媒の異なるCMC水溶性成分を添加した場合も同様に变化した。このことから、溶液系でのCVの光退色反応では、抽出溶媒の種類にかかわらずCMC水溶性成分が、CVの光退色を促進するが、CVの退色機構そのものには影響を与えていないことがわかる

次に、CVの分解について、CVスペクトルの第一吸収帯である $\lambda_1$ での残存率  $((D_t/D_0) \times 100\%)$  で表し、各種溶媒で抽出されたCMC水溶性成分添加による影響を図

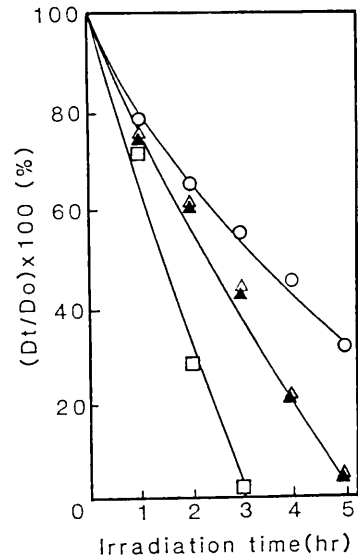


図8 各種有機溶剤により抽出したCMCを添加した緩衝液系でのCV退色挙動

- CV緩衝溶液
- △ isoプロパノール抽出した水溶性CMC成分を添加したCV緩衝溶液
- ▲ n-プロパノール抽出した水溶性CMC成分を添加したCV緩衝溶液
- ギ酸抽出した水溶性CMC成分を添加したCV緩衝溶液

Photofading behavior of an aqueous mixture of CV and CMC extracted from various solvents irradiated by SHL lamp

- CV buffered solution
- △ CV and CMC extracted by iso-propanol
- ▲ CV and CMC extracted by n-propanol
- CV and CMC extracted by formic acid

8に示した。図から明らかなように、抽出CMC水溶性成分を添加した系ではいずれも、無添加の系での退色速度に比較して、著しく速くなることがわかった。また、抽出溶媒の種類により退色速度が異なるが、これは各溶媒により抽出されるCMCの成分組成の相違、ならびに照射光に対しての波長依存性が異なることに起因するものと考えられるが、詳しいことについては今後明らかにしたい。

#### 4. 結 語

羊毛染色布の場合、その光退色機構は非常に複雑であり、種々の要因の複合作用として発現するものである。そこで本研究では、特に羊毛の細胞膜錯合体 (CMC) に着目し、これが染色布の退色機構にどのように関係しているかを考察することにした。すなわち、実験ではその光退色機構がよく研究されているクリスタルバイオレット (CV) をケーススタディとして選び検討を行った。その結果、次のような知見が得られた。

- 1) CMCを抽出した羊毛に染色されたCVの退色速度は、未処理羊毛上での退色速度と比較すると抑制された。
- 2) CV水溶液に抽出CMC水溶性成分を添加した系での退色速度は、無添加系と比べ非常に促進されることがわかった。

以上により、羊毛繊維中のCMCがもつ酸化・還元におけるメディエーターとしての作用が羊毛染色布の光退色を促進することがわかった。現時点では、この作用がCMC中のどの物質により発現するかについては特定することはできなかったが、CMCの改質が耐光堅牢度向上に役立つ可能性があるものと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) Y.Nakayama, K.Kosaka, M.Toda, K.Hirota and S.Kunugi, Pro.7th Int.Wool Text. Res.Conf. Tokyo, vol.1, 171 (1985)
- 2) D.J.Gale, R.I.Logan and D.E.Rivett, Text.Res.J., 57, 539 (1987)
- 3) P.Erra, L.Coderch, R.Julia.R Infante and J.G. Dominguez, Text.Res.J., 36, 611 (1986)
- 4) M.Bauters, Pro.7th Int.Wool Text.Res.Conf. Tokyo, vol.1, 162 (1985)
- 5) A.Schwan, J.Herring and H.Zahn, Colloid and polymer Sci., 264, 171 (1986)
- 6) J.D.Leeder and R.C.Marshall, Text.Res.J., 52, 245 (1982)
- 7) 中村立子, 飛田満彦, 繊維学会誌, 38, T-183 (1982)
- 8) 中村立子, 飛田満彦, 繊維学会誌, 39, T-125 (1983)