

染色布への酸性雨の影響

古明地 哲人 小柴 多佳子*
(*東京都立繊維工業試験場)

要 旨

酸性雨、大気汚染の染色布への影響が問題となってきた。しかし、これまでこの問題に関してはほとんど本格的な取り組みはなされてこなかった。そこで、本研究では酸性雨の影響を定量的に評価する方法について検討し、17種類の染色布についてフィールド暴露実験を実施した。その結果、色差で見ると、雨暴露と非暴露では雨暴露の方が変退色の程度が大きかった。特に、綿を染料で染色した染色布の色差の変化量の程度が大きかった。また、夏期、冬期の季節による差も認められた。しかし、雨のpHと色差の変化量との関係は明確ではなかった。

Effects of Acid Rain on Dyed Fabrics

Tetsuhito Komeiji and Yoshiko Koshiba*

*The Tokyo Metropolitan Textile Research Institute

Summary

The effects of acid rain and air pollution on dyed fabrics have become a problem. However, an experimental work has hardly been performed up to now concerning this problem. Therefore, the method of evaluating the effects of acid rain quantitatively was examined in this research.

A field exposure experiment was carried out for 15 kinds of dyed fabrics. As a result, it was found out that the amount of discoloration was larger when the fabrics were exposed to the rain compared to the ones with non-exposure.

Especially, the amount of change in the color difference was large for cotton fabrics which were dyed with reactive dyestuff. Moreover, the difference by the season of summer and winter was observed. However, the relation between pH of the rain and the amount of the change in the color difference was not clear.

1 はじめに

大気汚染、酸性雨による染色布の退色、変色の事例が報告されている¹⁾が、酸性雨の染色布に対する影響についての研究例は非常に少ない^{2,3)}。その他の有機材料に対する酸性雨暴露実験も少ない⁴⁾。このためモデル実験、フィールド実験の手法についても標準法はなく、実験結果の相互の比較もほとんど行われていない。そこでフィールド実験法の一方法について紹介するとともに、フィ

ールド暴露実験結果についても報告する。

2 調査方法

(1) 暴露方法

酸性雨暴露実験の基本条件を次のように設定した。

- ①直射日光に暴露しない(百葉箱中暴露)。
- ②貯留水中に浸漬しない。
- ③雨水に45°に暴露する。
- ④同時に雨水非暴露試料を暴露する。
- ⑤暴露雨水はろ過後雨

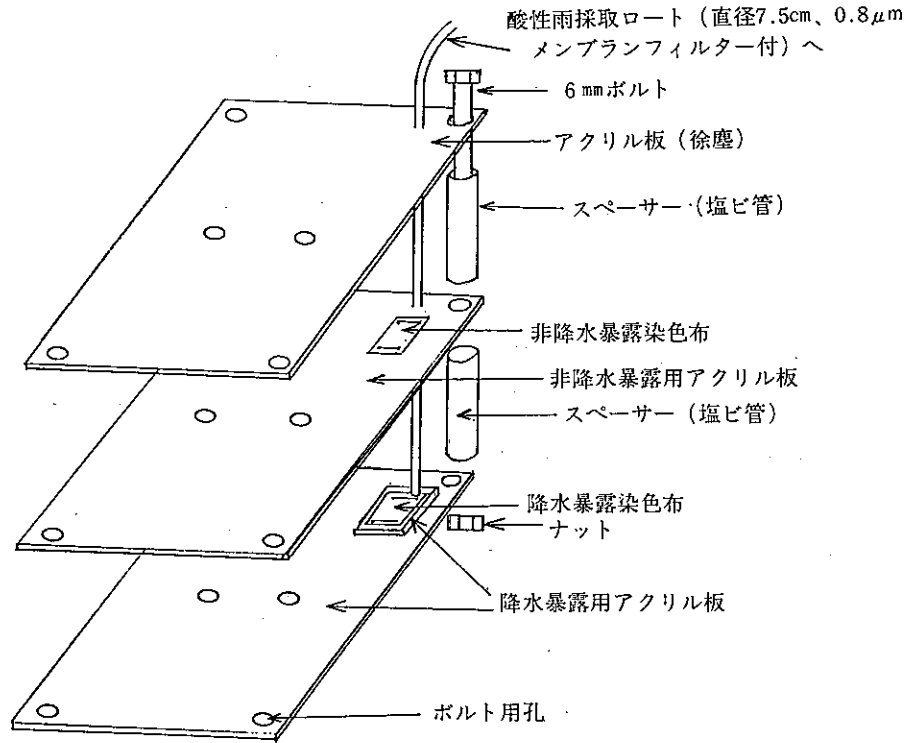


図1 酸性雨フィールド暴露装置

水とする。⑥染色布面積と雨水採取ロートの面積を同一とする。

製作した暴露装置を図1に示す。

(2) 染色布試料

使用した染料、素材を表1に示す。綿ではNo1,2の酸加水分解に不安定な反応染料、No3,4,5の安定なスルファトエチレンスルホン系の反応基を持つ反応染料を使用し、絹ではミリング型の酸性染料 (No7,8,9)、金属錯塩酸性染料 (No10,11,12)、植物染料 (No13,14,15)、ポリエステルでは分散染料 (No6) を使用した。

表1 フィールド暴露試験用染色布

No.	染料	素材
1	C.I. Reactive Yellow 25	綿
2	C.I. Reactive Blue 29	綿
3	C.I. Reactive Blue 19	綿
4	C.I. Reactive Blue 21	綿
5	C.I. Reactive Violet 5	綿
6	C.I. Disperse Red 60	ポリエステル
7	C.I. Acid Red 138	絹
8	C.I. Acid Blue 127	絹
9	C.I. Acid Blue 185	絹
10	C.I. Acid Yellow 121	絹
11	C.I. Acid Red 318	絹
12	C.I. Acid Blue 229	絹
13	刈安	絹
14	紅花赤	絹
15	5倍子	絹

染色布試料の染色条件は1%O.W.F. (On Weight

of Fiber: 試料ベースの染料重量濃度) であった。

(3) 暴露場所、時期

大気汚染常時測定室設置点の武蔵野、福生、期間は夏期1995年7月25日～9月28日、冬期 (武蔵野のみ) 1996年2月14日～4月1日

(4) 色差、反射率の測定

測色色差計を使用し、未暴露試料からの色差 ($\Delta E = \text{未暴露の測色値} - \text{暴露後の測色値}$) 及び反射率を測定した。

使用した色差計はマクベス カラーアイー7000であった。

3 調査結果

(1) 暴露による色差特性

ア 武蔵野

図2～4に武蔵野の夏期の暴露実験結果を示す。図2から夏期の武蔵野の雨非暴露の色差は、表の変化が裏の変化より若干大きい傾向であった。暴露後試料の処理の差 (未洗浄、洗浄後) による色差の差異はほとんど認められなかったことから、測定を標準化するためには洗浄後の色差を測定値とするのがより基準化しやすい。試料

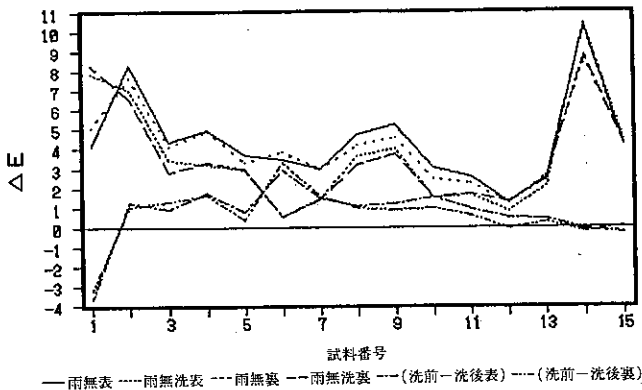


図2 雨無色差 (武蔵野、夏期、表裏) 7/25-9/28, 1995

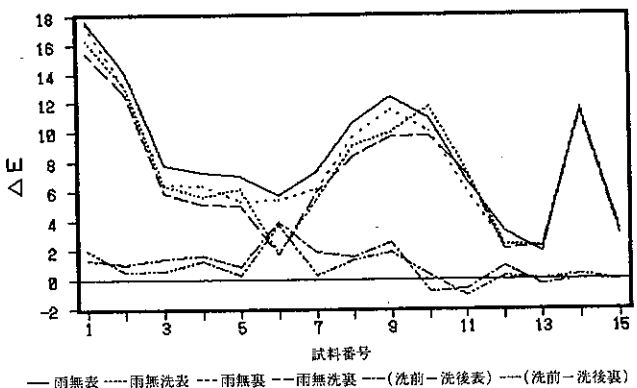


図3 雨有色差 (武蔵野、夏期、表裏) 7/25-9/28, 1995

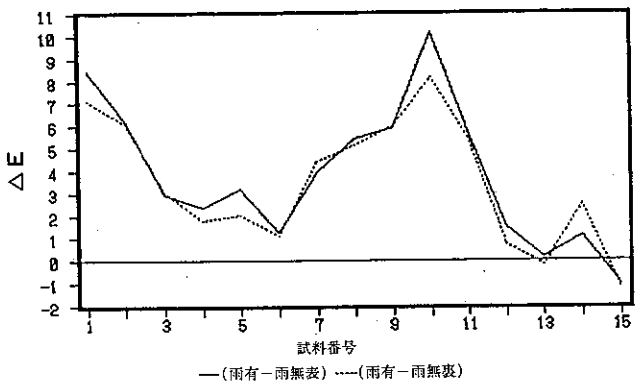


図4 雨有-雨無、表、裏 (武蔵野) 7/25-9/26, 1995 洗後

別に色差を比較すると、試料1, 2, 14は色差の変化が大きいことが認められた。表1から試料1, 2は酸加水分解をおこし易い反応染料(モノアゾ系(黄、綿)、アントラキノン系(青、綿))、試料14は植物染料(紅花(赤、綿))であった。

図3の雨暴露では全体的に雨非暴露より色差は大きく、雨暴露の影響が認められた。雨暴露で特に色差の大きかった試料は1, 2, 8, 9, 10, 14であり、非暴露と比較し

て色差の大きい例が多くみられた。また、雨非暴露と比較して雨暴露で色差が大きかった試料は特に8, 9, 10であり、これらは絹をミリング型の酸性染料、金属錯塩酸性染料で染色したものであった。雨非暴露と暴露試料との色差の差を図4から比較すると、ほとんど全ての試料で雨暴露の色差が雨非暴露試料の色差より大きく、しかもはっきりと色の変化を識別できる色差1.5以上であった。

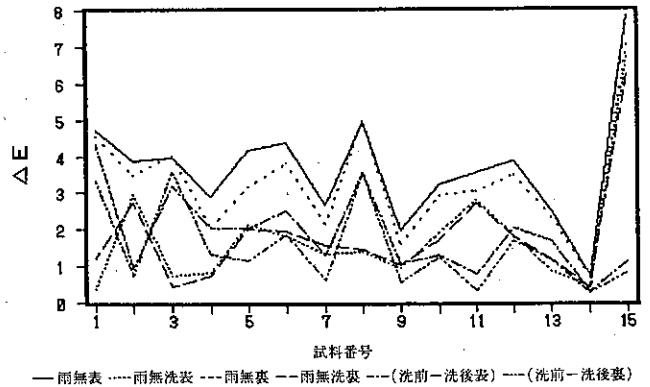


図5 雨無色差 (武蔵野、冬期、表裏) 2/14-4/1, 1996

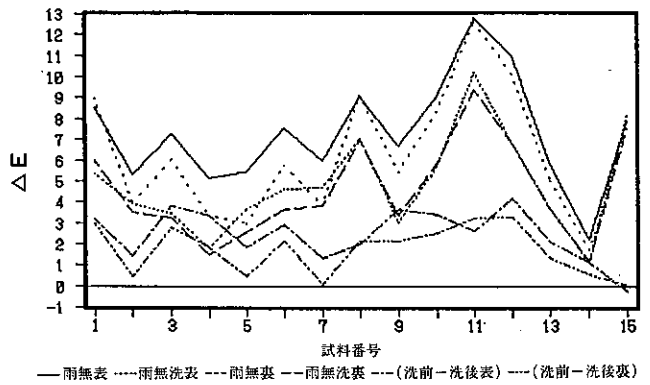


図6 雨有色差 (武蔵野、冬期、表裏) 2/14-4/1, 1996

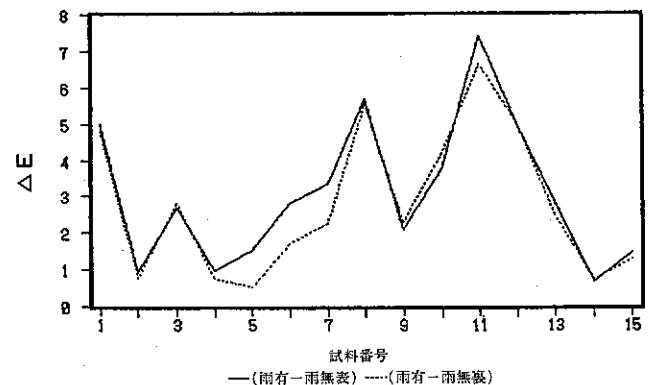


図7 雨有-雨無、表、裏 (武蔵野) 2/14-4/1, 1996 洗後

図5, 6, 7に武蔵野の冬期の暴露実験結果を示す。図5から雨非暴露の色差は図2夏期と比較すると大部分の試料で夏期よりも小さいことが認められた。図6から冬期雨暴露の色差は図5の非暴露よりもほとんど全てにおいて大きかった。特に試料10, 11, 12の色差が他より大きい値を示した。試料10は金属錯塩酸性染料(モノアゾ系)、11はアゾ系、12はモノアゾ系であった。図7から冬期の雨暴露と非暴露の差をみると、雨暴露の色差が全ての試料において大きかった。特に試料8, 11, 12において大きかった。

次に雨暴露の夏期、冬期の差をみると図8に示すように夏期において色差の大きい例が多くみられた。特に1, 2, 9, 10, 14で顕著であった。これらの色素はそれぞれモノアゾ系(黄、綿)、アントラキノン系(青、綿)、フタロシアニン系(青、絹)、モノアゾ系(黄、絹)、紅花(赤、絹)であり、これらの試料は夏期、冬期雨暴露とも比較的色彩の大きい例が多かった。(夏期-冬期)の雨暴露による環境条件の差がこの様に大きな色差の違いの原因であるとすれば夏期雨pH4.78、冬期雨pH6.21の差が一つの原因の可能性もある。

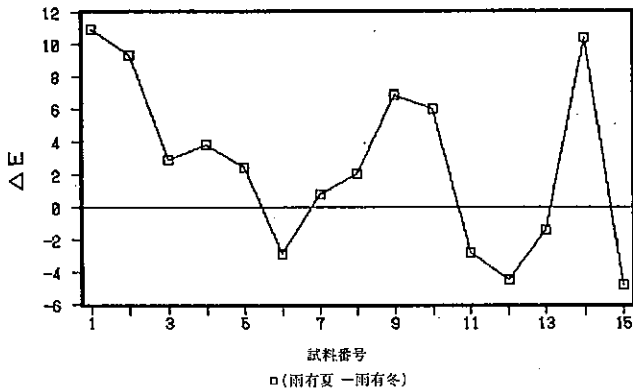


図8 雨有夏-雨有冬 (武蔵野) 洗後

イ 福生

図9, 10, 11に福生の暴露実験結果を示す。図9から夏期の福生の雨非暴露は試料14のみが顕著に大きいことが認められる。このパターンは武蔵野の場合と良く類似していた。図10から雨暴露色差は試料1, 2, 9, 10, 14が大きく、傾向としては武蔵野と同様であった。図11から雨暴露と非暴露の色差の差をみるとパターンは武蔵野と良く類似しており、試料1, 2, 9, 10, 11が特に大きい値を示した。

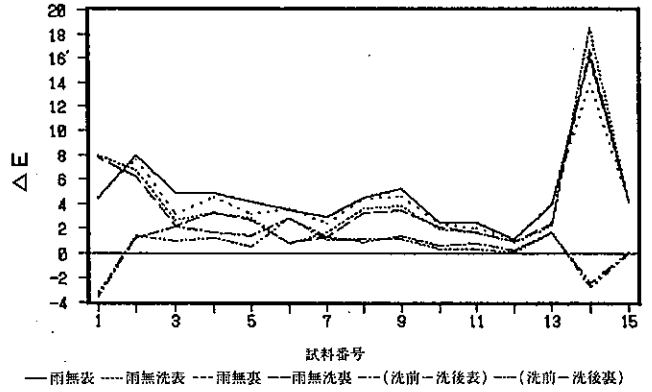


図9 雨無色差 (福生、夏期、表裏) 7/25-9/28, 1995

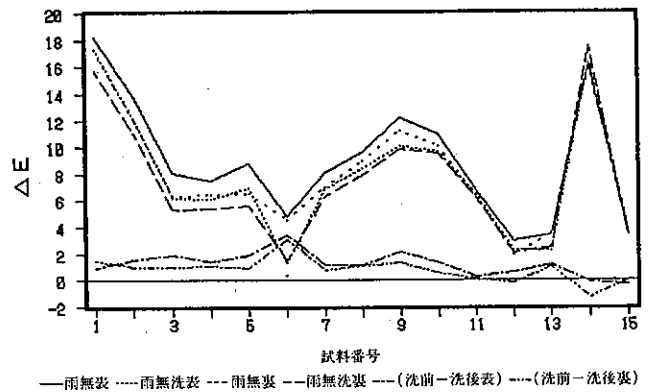


図10 雨有色差 (福生、夏期、表裏) 7/25-9/28, 1995

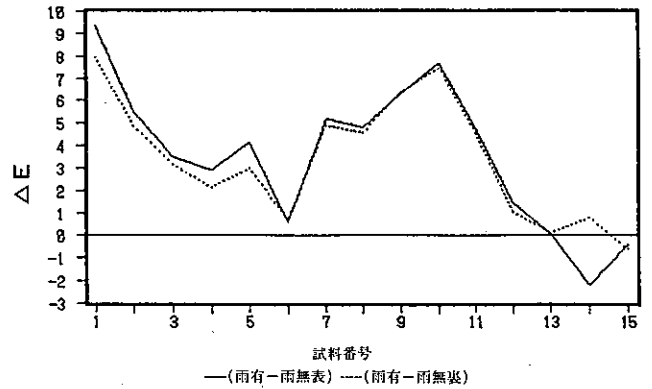


図11 雨有-雨無、表、裏 (福生) 7/25-9/28, 1995 洗後

(2) 地点間の比較

夏期の武蔵野、福生の結果を比較するために雨非暴露、雨暴露の両地点の色差の差を図12に示した。図12から武蔵野>福生である例は試料2, 10であり、逆に福生>武蔵野は試料1, 7, 14であった。酸性雨との関係を見るために暴露期間中の両地点の雨水分析結果を表2に示す。

測定結果から雨水の化学成分濃度はpHも含め、全て武蔵野>福生であり、逆に福生>武蔵野はEC、降水量

であった。この雨水の測定結果から 福生 武蔵野 であったのは、pHをH⁺濃度におきかえたH⁺であったことから試料1,7,14についてH⁺との関係を検討することが

必要である。しかし、試料1,2はともに酸加水分解に不安定な反応染料であるのに、試料1と2では結果は逆であった。

14の紅花は最も大きな差異がみられた。これらの結果は染色布の変色の原因が酸性雨のpHだけではないことを示しており、濡れ時間、酸化性の物質の影響等の作用の可能性も考えられる。なお、繊維試験場で行った人工酸性雨 (pH3,4,5) の暴露実験結果⁵⁾では、pH3.05のみが試料1,2で他より顕著に大きい色差を示したのみであり、他の試料の色差はほとんど同定度であった。このように人工酸性雨暴露ではpHの差はほとんど色差の差異をもたらさなかった。

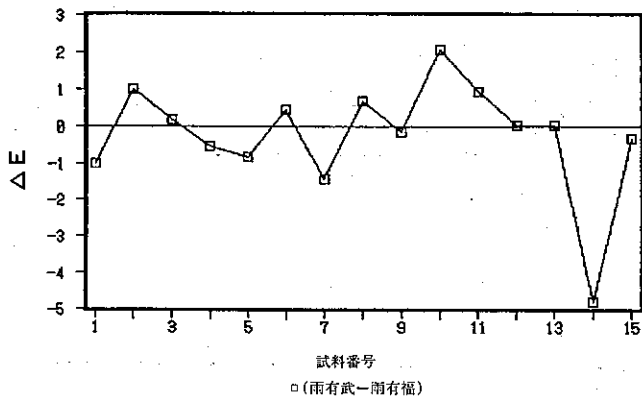


図12 雨有 (武蔵野) - 雨有 (福生)、夏期、洗後

(3) 反射率

全試料について波長別に反射率を測定したが、雨に

表2 雨水中化学成分濃度の分析結果

試料	採取月日、時間	降水量 (mm)	pH	EC (uS/cm)	SO ₄ (ppm)	NO ₃ (ppm)	Cl (ppm)	NH ₄ (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	K (ppm)	Na (ppm)
1	武蔵野、7/25-9/28, 95	222	4.78	32.1	4.47	4.9	1.2	1.81	1.71	0.074	0.028	0.22
2	福生、7/25-9/28, 95	310	4.45	36.5	4.01	3.69	0.91	1.68	0.64	0.034	0.005	0.147
3	武蔵野、2/14-4/1, 96	127	6.21	26.8	3.62	3.03	1.07	1.06	1.44	0.14	0.17	0.74

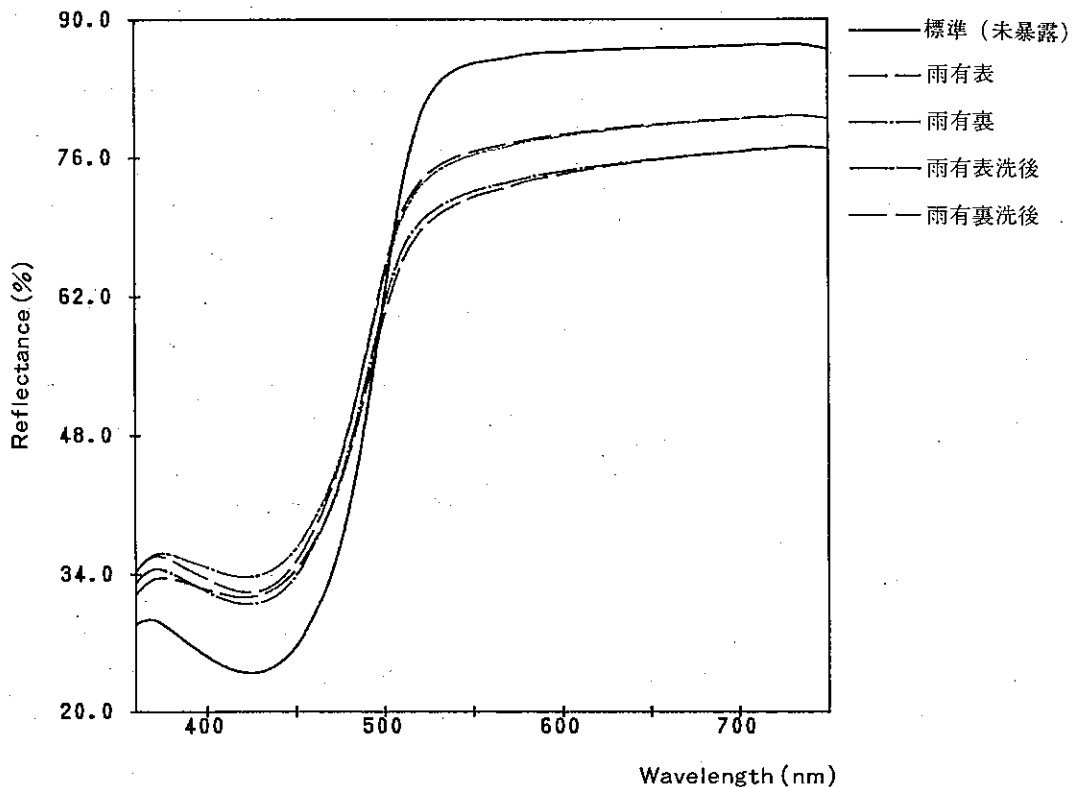


図13 反射率 (試料1)、武蔵野、夏期

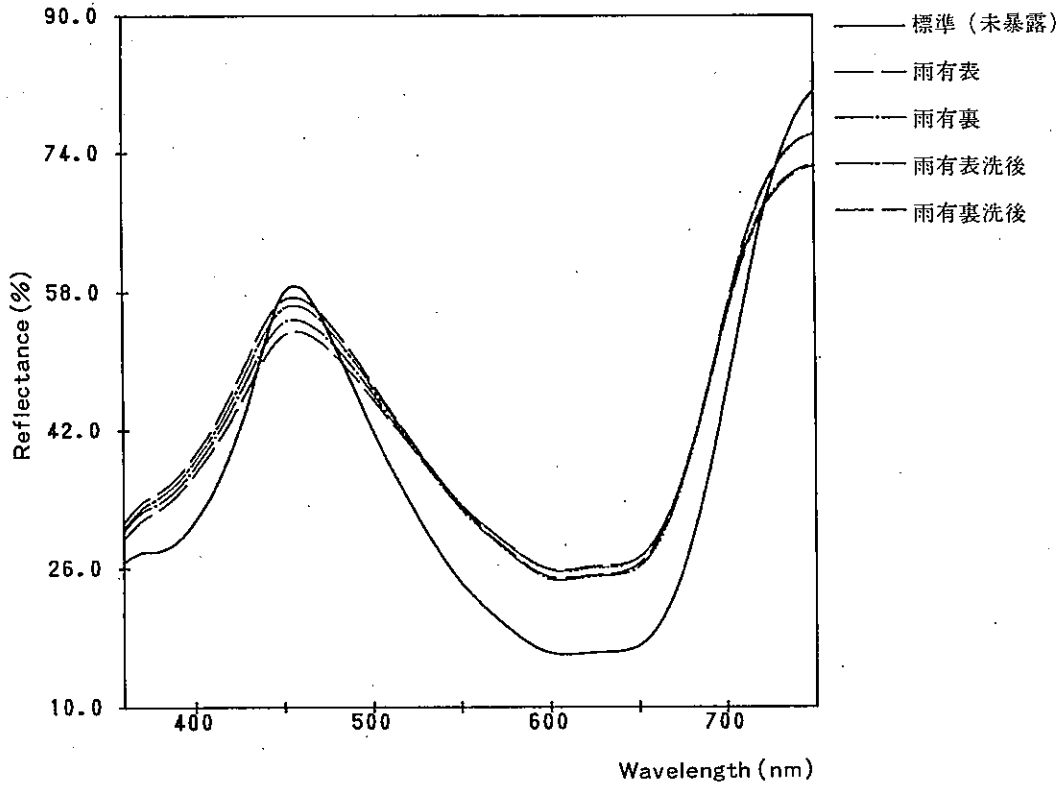


図14 反射率 (試料2)、武蔵野、夏期

よる変退色の大きかった武蔵野の試料1,2についてのみの測定結果を図13、14に示す。武蔵野の反射スペクトルと図では示さなかったが福生の反射率スペクトルとは非常に近似したパターンであり、差は認められなかった。この変化量は暴露期間中の他の要因による経時変化、特に大気汚染のデータ等から検討する必要がある。

4 まとめ

本調査から明らかになったことは以下の通りである。

- ① 染色布の酸性雨暴露実験方法の一つを提案した。
- ② 雨非暴露においても変退色が認められた。
- ③ 雨暴露による色差は雨非暴露の色差よりかなり大きい例が多く認められ、雨は染色布の変退色に大きく関係していることが認められた。
- ④ 夏期と冬期の雨による染色布の色差を比較すると夏期の色差の方が大きい例が多く認められた。

これらの結果から、特に夏期の雨による変退色要因を特定することが必要である。

謝 辞

本研究は当研究所と都立繊維試験場とが1995年度に共同実施したものである。調査研究に協力して下さった多くの方に謝意を表します。

引用文献

- 1) 塚本治弘：大気汚染と衣料事故について，ツカモトマーティングレポート(1995)。
- 2) ツカモト株式会社：繊維製品環境暴露調査報告書，(1995)。
- 3) 芳住邦雄ら：酸性雨等による器物影響/染織物の変退色，環境資源対策，28，p.1349-1354(1992)。
- 4) Williams, R.S.：Effect of dilute acid on the accelerated weathering of wood, JAPCA, 38, p.148-151(1988)。
- 5) 小柴多佳子ら：染色材料への酸性雨の影響の検討，東京都立繊維工業試験場報告(1996)印刷中。