

地域農産物由来天然色素による染色技術の開発

小林孝行^{*1}、山本周治^{*1}

Development of Dyeing Technology Using Dyes Extracted from Local Agricultural Products Harvested in Aichi Prefecture

Takayuki KOBAYASHI^{*1} and Shuji YAMAMOTO^{*1}

Mikawa Textile Research Center, AITEC^{*1}

近年、愛知県内において地域農産物を利用した地域活性化事業が活発に行われている。今回、蒲郡市におけるミカン、岡崎市藤川町における紫麦、稲武町などの北設楽地域における有色米を中心とした取り組みにおいて排出される未利用部分の有効利用を目的に、未利用部分から抽出される色素を、三河地域の伝統的な綿織物へ、安定して、農産物のイメージにあった色彩で染色する技術の開発を試みた。

色素の抽出条件、綿織物への前処理や後処理条件、染色温度等を検討した結果、ミカンについてはカチオン化剤を用いることにより黄色系統の色で綿織物を染めることが出来た。また、紫麦及び有色米に関してはカチオン化の後タンニン処理を行うことで、紫色系統に染めることが出来た。染色堅ろう度に関して、紫麦及び有色米は摩擦堅ろう度は良好であったが、洗濯堅ろう度や耐光堅ろう度では変退色が著しかった。一方、ミカンについては耐光堅ろう度で3級をはじめとし比較的良好な結果が得られた。

1. はじめに

蒲郡市では商工会議所が中心になって産業振興策として「癒しとアンチエイジングの郷推進協議会」を発足させ、健康新繊維研究会を立ち上げて、特産品であるミカンの枝葉等から得られる天然由来色素染色による繊維製品を開発する事業が昨年度から始められている。一方、稲武町など北設楽地域では農業総合試験場山間農業研究所が開発した有色米を活用した新たな特産品開発を計画中である。また、岡崎市藤川町でも、江戸時代に栽培され松尾芭蕉の俳句にも詠まれている紫麦が、地元の地域おこし団体による地域おこしの一環で焼酎の醸造や観賞用として栽培されている。

これらを受けて、ミカンの枝葉や有色米、紫麦のヌカ等からの抽出色素を三河地域の伝統的な綿織物に安定して染色する技術を確立して、地域における地場産品の商品化、事業化に寄与することを目的として研究を実施した。そこで可能な限り濃色化及び用いる天然物のイメージに合った色相を目指し、抽出方法及び前処理条件、染色温度を検討すると共に、色素の定性、染色堅ろう度について試験を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

地域農産物として2007年7月あるいは2007年12月採取の蒲郡のミカン枝葉及び北設楽地域の有色米ヌカ、

2007年5月採取の岡崎市藤川町の紫麦（大公館）ヌカを使用した。被染物に次の綿織物または糸を使用した。綿織物に関しては素材が経緯ともに綿の30/1、密度経84本/inch、緯79本/inch、目付け111g/m²、組織は平織りを用いた。糸に関しては20/2の綿（コマ糸でシルケット処理済み）を用いた。

2.2 色素抽出方法の検討

各試料を室温から100℃までの温度条件で水にて抽出した。その抽出液で染色した試料について測色機（CM-3600D、ミノルタ製）にて色彩を評価した。測色条件は測色領域直径4mm、光源にD65、視野角10度で行った。また、測色時に生地を2回折りで測定し、5回の平均で値を出した。ミカン枝葉及び紫麦ヌカの抽出条件を下に記す。

・ミカン枝葉抽出条件

ミカン枝葉：200g（生材）/l（水）

ミカン枝葉水分率：108%（水分量/試料絶乾重量）

抽出時間：1時間

・紫麦ヌカ抽出条件

紫麦ヌカ：100g（生材）/l（5%酢酸水溶液）

麦ヌカ水分率：15%（水分量/試料絶乾重量）

抽出時間：1時間

また、有色米ヌカからの色素抽出に関しては浅野らの方法に従った¹⁾。

^{*1} 三河繊維技術センター 開発技術室

2.3 抽出物の成分分析

ミカン枝葉、及び紫麦ヌカ、有色米ヌカの成分を把握することは染色条件の検討及び保存性の把握、今回の報告では触れないが機能性評価等に重要となってくると考えられる。そこでミカン葉抽出液、及び、染色糸、紫麦ヌカ、有色米ヌカからの抽出液を HPLC 分析 (GL 7400 HPLC system、GL サイエンス製) に供した。分析条件を下に示す。

カラム : Inertsil ODS-80A

検出器 : PDA

カラム温度 : 40

溶出速度 : 1ml/min

注入量 : 5 μ l

ミカン葉及びミカン染色糸用の抽出液として DMSO:メタノール=1:1 (v/v)溶液を用いた。乾燥ミカン葉粉末 100mg を抽出溶媒 1ml で 3 回抽出し、抽出液を併せてメタノールで 5ml にメスアップした。また、ミカン染色糸は 1g 秤量し、抽出溶媒 10ml で抽出し、そのうち 3ml をメタノールで 5ml にメスアップした。移動層には高極性化合物には水:アセトニトリル:メタノール:氷酢酸=15:3:3:1 (v/v)²⁾、また低極性側の分析には 0.01Mリン酸水溶液:メタノール=40:60 (v/v)を用いた³⁾。

紫麦及び有色米に関しては、水を用い 100g/l の濃度で室温下にて抽出した。移動層にアセトニトリル:5%酢酸水溶液=85:15 (v/v)を用いて分析した。

2.4 ミカン抽出色素の安定性向上技術の検討

ミカンの水による抽出液は糖分が多く含まれており腐敗しやすい。そこでミカン抽出液に関してダルトン製スプレードライヤーCNK-P-SDD-O 型を用いて粉末化を図った。スプレードライの粉末化条件を下に示す。

試料 : ミカン抽出液、200g(生材)/l

処理速度 : 2l/hr

熱風温度 : 120

チャンパー内温度 : 約 80

排風温度 : 約 70

アトマイザー回転速度 : 10000 rpm

得られた粉末を用いて一定期間ごとに 20mg/l 水溶液を調整し、HITACHI U2000 にて UV スペクトル測定を行い安定性の評価を行った。なおピーク波長 281 及び 321nm を吸光度測定に用いた。

2.5 抽出色素による染色加工技術の検討

前処理及び染色温度、媒染剤による色相、色彩の変化を測色機にて評価した。各色素原料における検討項目を表

1 に示す。染色加工処理に関しては MINI COLOUR(テクサム技研)あるいはチーズ染色機(鈴木製作所)を用いて行った。MINI COLOUR での染色加工処理は、浴比 20:1 で行った。チーズ染色機での染色加工処理については 2 チーズ(2kg) ずつ浴比 10:1 で行った。

表 1 染色加工における検討項目

原料名	前処理	染色	媒染処理
ミカン	シルケット処理 カチオン化	温度 色素濃度	媒染剤の種類 (Fe,Ti,Al)
紫麦	カチオン化	温度	アルミ媒染
有色米	タンニン処理	色素濃度	

染液は各試料の抽出液を濾過後そのまま用いた。

カチオン化処理はカチオノン UK (一方社油脂工業) を 40g/l、助剤に NaOH を 10g/l、非イオン界面活性剤を 2g/l の濃度で 60、1 時間で行った。

タンニン処理は 5%owf で 80、1 時間、浴比 20:1 で行い、処理後に水洗を行った。

アルミ媒染は酢酸アルミを 0.2%wt の濃度で、20 分間室温で後媒染にて行った。鉄媒染については硫酸鉄() を 0.2%wt の濃度で 20 分間室温で、後媒染にて行った。チタン媒染に関しては先媒染で、20%塩化チタン() を 100 倍希釈して、室温下 1 時間行った。

2.6 染色堅ろう度試験

各試験片に対し以下の染色堅ろう度を評価した。

摩擦堅ろう度試験 : JIS L 0849 摩擦試験機 型

耐光堅ろう度試験 : JIS L 0842 紫外線カーボンアー
ク灯光 (第 3 露光法)

洗濯堅ろう度試験 : JIS L 0844 A-2 号

洗濯堅ろう度試験については石けん無しの洗濯堅ろう度試験も行った。

3 結果及び考察

3.1 色素抽出方法の検討

表 2 にミカン枝葉の色素抽出温度の違いによる被染物の色彩の違いを示す。抽出温度が高くなると若干濃くなる傾向があった。一方紫麦はデータは示さないが、色素成分

表 2 ミカン染色における抽出温度と色彩

抽出温度	L*	a*	b*
40	80.1	0.1	26.2
60	79.9	0.3	26.9
90	77.8	1.5	26.7

生地前処理 : カチオノン UK 処理後 Ti 媒染処理
色素抽出条件 : 100g(生材)/l、室温下 1 時間
染色温度 : 室温

の抽出温度が高温になるほど、染色において色が濁る傾向が顕著に見られた。よって紫麦に関しては低温で素早く抽出するのが好ましいと考えられる。

3.2 色素成分の分析

図1にミカン葉及びミカン染色した系からの DMSO:メタノール=1:1 (v/v) 溶液による抽出物の HPLC 分析結果を示す。810 秒付近の比較的大きいピークはリテンシオンタイムからフラボノイド系色素であるヘスペリジンと考えられる。また、図2に低極性物質の HPLC クロマトグラムを示す。ミカン葉と染色系からの抽出成分の両スペクトルが比較的類似していることからミカン葉からの抽出成分の大部分が系に付与されていると考えられる。

また、有色米と紫麦は、観測波長 520nm のクロマトグラムからアントシアニンが主成分であることが分かった。また、観測波長 280nm でのクロマトグラムでは、紫麦において有色米では見られない幾つか吸収ピークが見られた。

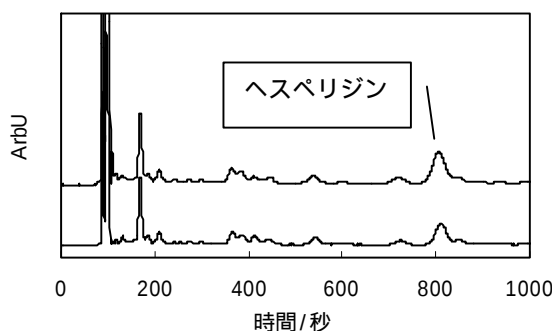


図1 ミカンの HPLC 分析（高極性側）
上；ミカン葉 下；ミカン染色系

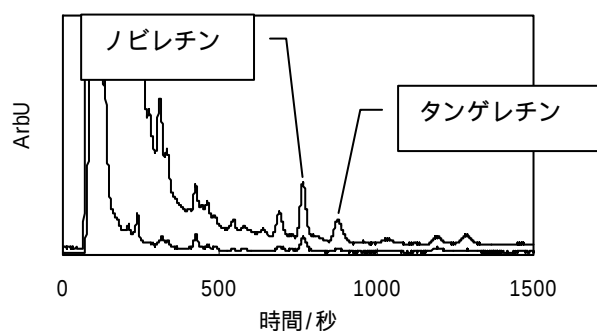


図2 ミカンの HPLC 分析（低極性側）
上；ミカン葉 下；ミカン染色系

よって紫麦よりも有色米のほうが色素の点から純粋といえる。

3.3 ミカン枝葉抽出色素の安定性向上技術の検討

スペクトルのピーク波長 281 及び 321nm における吸光度を 11 ヶ月測定した結果、スプレードライ粉末は室温状態で UV スペクトル、ピーク波長における吸光度の変化が

ほとんど見られなかった。粉末状態で保存が有効と考えられる。また、粉末化により染色濃度の調整も容易になる点からも有効である。

3.4 染色条件による色相、彩度の変化について

3.4.1 温度による色彩の変化

ミカン及び紫麦染めにおいて、染色温度条件が及ぼす色彩への影響を調べた。ミカン及び紫麦の結果をそれぞれ表3と4に示す。

表3 ミカン染めにおける染色温度と色彩

染色温度	L*	a*	b*
室温	74	3.5	38.4
90	71	7.8	35.4

素材：シルケット系

染色条件：カチオン UK 処理後、チタン先媒染

表4 紫麦染めにおける染色温度と色彩

染色温度	L*	a*	b*
40	66	11	0.7
50	68	8.6	1.3
80	69	7.0	3.0

素材：綿布

処理条件：カチオン UK 処理後タンニン処理

ミカンは高温染めで若干濃色となった。b*値が低温染めで高いことから低温で染めたほうが黄色みは強くなるということが明らかとなった。また、彩度 $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0.5}$ を計算すると、室温のほうが大きな値となり、明るい色調であることが明らかとなった。ミカン染色においては染色温度を低くすることで、若干の差であるが明るいイメージの色彩が出せることが明らかとなった。

紫麦は染色温度の上昇と共に L*値が若干増加していることから薄色になることが明らかとなった。また、a*値が低下し b*値が大きくなり、赤みが消え黄色みが増しており、染色温度の上昇に伴い紫麦のイメージから遠ざかって行くことが明らかとなった。紫麦による染色では温度条件をなるべく低くすることが望ましいことが明らかとなった。

3.4.2 ミカン染色に関する各条件における色調図

ミカン染色に関する結果を色調図として図3に示す。図の左上は薄い、また、右上方向は明るい、右下方向は濃い、左下方向は暗いと表現されるが、カチオン化処理のみの系あるいは綿布は主に色調図の上側で彩度が 20 から 30 付近に分布し、色調的には薄いと表現される。シルケット処理を行うことにより、彩度が向上した。また、シルケット

処理あり、カチオン処理有り、チタン先媒染、室温染めのものが最も彩度が高く、色相も他のものに比べオレンジ色に近く、ミカンのイメージに合う結果となった。

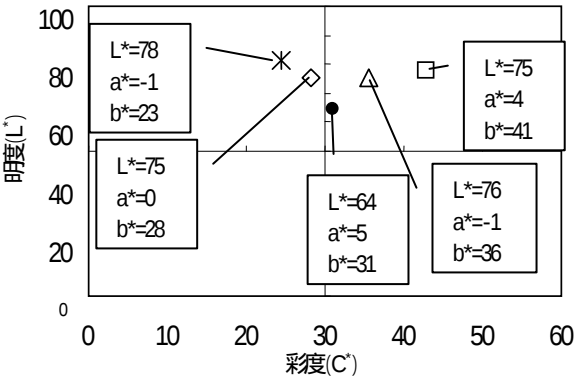


図3 ミカン染色試料の色調
* カチオン処理60 染めAl媒染
シルケット布カチオン処理50 染め媒染無し
シルケット系カチオン処理室温染め媒染無し
□シルケット系カチオン処理Ti先媒染室温染め
●シルケット系カチオン処理90 染め鉄媒染

3.5 染色堅ろう度試験

ミカン及び紫麦の染色堅ろう度試験の結果を表5に示す。ミカン染色はアントシアニン系の紫麦に比べて耐光堅ろう度、洗濯堅ろう度の変退色について比較的良好ことが明らかとなった。洗濯に関しては石けんを使わない処理ならミカン染色においては処理可能と考えられる。

表5 染色堅ろう度結果^{*1}

原料	染色加工条件	摩擦		耐光	洗濯 ^{*2}		
		乾	湿		変退色	汚染	
						綿	絹
ミカン枝葉 ^{*3}	チタン先媒染室温染め	4 - 5	4	3	3 - 4 (4 - 5)	5 (5)	5 (5)
	90 染め、鉄後媒染	4 - 5	4	3 未満	3 - 4 (4)	4 - 5 (4 - 5)	4 - 5 (4 - 5)
	室温染め、アルミ後媒染	4 - 5	4	3	3 - 4 (4 - 5)	4 - 5 (4 - 5)	4 - 5 (4 - 5)
紫麦ヌカ	カチオン化処理、タンニン処理、60 染め	4 - 5	4	3 未満	1 - 2	4 - 5	4 - 5

^{*1} 単位は級、^{*2} 括弧内は石けん無しの試験結果、^{*3} 前処理としてシルケット、カチオン化有り

4 . 結び

地域農産物由来色素を用いた染色技術を確立することが出来た。得られた知見を下に記す。

- (1)ミカン枝葉、紫麦ヌカの抽出及び染色温度は低くすることがより明るく染色するのに有効である。
- (2)ミカン染色において抽出された成分はほぼそのままの成分比率で綿に付与されている。
- (3)ミカン抽出物の保存にスプレードライが有効である。
- (4)ミカン染色においてシルケット処理及びチタン先媒染はイメージにあった染色を行うのに有効である。
- (5)紫麦及び有色米では堅ろう度に問題がみられたが、ミカン染色の堅ろう度は比較的良好であった。

文献

1) 浅野，島上，飯田：愛知産業技術研究所報告，**5**，188 (2006)
2) M Bar-Peled, R Fluhr, and J Gressel : *Plant Physiol.*, **103** (4), 1377 (1993)
3) S Kawaii, Y Tomono, E Katase, K Ogawa, M Yano, M Koizumi, C Ito, and H Frukawa : *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 3865 (2000)