

果樹剪定枝を原料とした

染色における品質安定化の研究

Research on stabilizing the quality of fruit tree branch dyeing

福島技術支援センター 繊維・材料科 中島孝明 伊藤哲司

桃の剪定枝から染色液の抽出方法と染色方法について、pH や水の硬度成分と染色性との関係を調査し、染色液作製や繊維の染色に適した条件を探る試験をした。その結果、アルカリで抽出した染色液を酸性に調製して染色することで、絹や羊毛を濃色に染色できることが確認できた。硬度成分のマグネシウムについて試験したところ濃度が高いほど染色しにくくなることが確認できた。染色には軟水を用いて pH 管理を行い抽出、染色することで安定した染色ができると考えられる。

Key words: 天然染色、水素イオン濃度、桃、分光測定、クエン酸

1. 緒言

近年 SDGs の意識の高まりも相まって、合成染料に比べて人体や環境への負荷が低いといった利点から、天然物由来の染色材から抽出した染料や染色された製品が注目されている。天然染色には主に植物が染料の原料として用いられており、アカネやベニバナなど染料を目的として栽培される植物も少なくない。一方で、染料を目的とする植物でなくても染料に用いることは可能であり、地域資源の有効利用を試みる取り組みがなされているものの、染料色素の分析や染色方法が確立されていないことが多いため、染色に用いられ難い状況である。

本県では、桃をはじめとする果樹栽培が盛んに行われており、剪定で発生する剪定枝は毎年一定量発生している。果樹農家では不要物として扱われる剪定枝も、天然染色の染材としての活用が期待できる。しかし、果樹剪定枝を用いた染色においては、染色液の抽出方法や染色方法により染色性が変化するため、安定して染色することが難しい。そこで今年度は、桃の剪定枝から染色液の抽出方法と染色方法について pH や水の硬度成分と染色性との関係を調査し、染色液作製や繊維の染色に適した条件を探る目的で次の実験を行った。

2. 実験

2. 1. 剪定枝の下処理

桃の剪定枝は県農業総合センター果樹研究所が令和3年1月に剪定したもの150[g]を用いた。剪定枝に付着している汚れを落とすため5[cm]程に切り揃え、イオン交換水で5分間煮沸洗浄した。

2. 2. 染色液を抽出する時の pH による影響

抽出に用いる水溶液はイオン交換水に炭酸ナトリウ

ムを加えたアルカリ抽出、クエン酸一水和物を加えた酸性抽出、イオン交換水のみで抽出した中性抽出の3種類で行った。2.1. で下処理した剪定枝を等量に3つに分け不織布袋に入れた。1000[mL]ビーカーに、表1に示す水溶液500[mL]と剪定枝が入った不織布袋を入れて、100[°C]に設定したウォーターバスで60分間蓋をした状態で熱水抽出した。

放冷後に pH 計 (AS600、アズワン (株)) で抽出液の pH を測定し、必要量を蒸留水でメスフラスコを用いて10倍に希釈後石英セルに移し、分光光度計 (UV-2500PC、(株)島津製作所) で波長範囲350[nm]から800[nm]の透過率を測定した。

表1 抽出溶液の液性

抽出方法	溶質	濃度 [g/L]	pH
アルカリ抽出	炭酸ナトリウム	0.10	11.4
中性抽出	-	-	6.5
酸性抽出	クエン酸一水和物	0.10	3.1

2. 3. 染色時の pH の影響

2. 3. 1. 染色液の調製

染色時の液性による影響を調べるため2.2. で作製したアルカリ抽出及び酸性抽出の溶液に、炭酸ナトリウムまたはクエン酸一水和物を加えて、アルカリ染色液 (pH 約 11) と酸性染色液 (pH 約 3) を100[mL]調製した。

染色液の pH を測定し、必要量を蒸留水でメスフラスコを用いて10倍に希釈し分光光度計で透過率を測定した。

2. 3. 2. 染色と測色

染色は、JIS L0803:2011 に定める単一繊維布に対して行った。添付白布毛 (羊毛白布) 0.75[g] と添付白布 2-2 号 (絹白布) 0.15[g] を4組用意した。染色液は湯浴中で50[°C]に加温し、染色液に白布を浸した後

75[°C]まで昇温後、30分間加熱した。その後90[°C]まで昇温し、5分間加熱した。白布を取り出し、イオン交換水で3回水を入れ替えてすすぎを行い、自然乾燥させた。

乾燥後、分光測色計 (NF-999 日本電色工業(株)製) で測色した。測色条件は光源を D65、視野角 10[°] で、L*a*b*の値を記録した。測定は、机上の反射の影響がないよう糸束を束ねて測定し、測定場所と向きを変えて5回測定を行い、平均値を結果として用いた。

2. 4. 染色液に対する水の硬度成分の影響

2. 4. 1. 染色液に添加するイオンの選定

天然染色において金属イオンは色調を変化させる媒染液として使用されることから、染色に用いる水に含まれるイオンも染色性に影響することが予想される。そこで、水の硬度成分の影響を確認するため塩化マグネシウムを用い、染色液や染色性にどの程度影響が出るかを調査した。

2. 4. 2. 染色液の調製

2. 2.の方法で新たにアルカリ抽出をした染色液を100[mL]ずつ3つに分け、表2の塩化マグネシウム六水和物を加え pH を測定し、必要量を蒸留水でメスフラスコを用いて 10 倍に希釈し分光光度計で透過率を測定した。

表2 染色液に溶解した塩化マグネシウムの量

試料名称	濃度[g/L]
MgCl ₂ なし	-
薄 MgCl ₂	11.2
濃 MgCl ₂	100.0

2. 4. 3. 染色

添付白布毛 (羊毛白布) 0.75[g] を 2. 4. 2. で調製した染色液を用いて 2. 3. の酸性染色の方法で染色を行い、乾燥後に測色して染色前の白布との色差を求めた。

3. 結果と考察

3. 1. 抽出時の pH による影響

各液性で抽出した染色液の pH を表3に、分光曲線を図1に示す。表3にて抽出後の pH は、中性とアルカリで抽出した染色液は酸性側に傾いていたため、剪定枝に含まれる有機酸成分が溶出し中和したことが考えられる。

アルカリ抽出した染色液は赤茶色く見え、分光結果も可視光の透過率が他の試料と比べ低くなった。中でも、550[nm]以下の波長の透過率が低いため赤みを帯びた色に見えると考えられる。酸性と中性で抽出した染

色液は 450[nm]以下の波長の透過率が低いため淡い黄色味を帯びた色がついていると観察でき、透過率は酸性と中性はほぼ同等であった。

抽出する液性によって抽出液の色に影響することが確認できた。

表3 抽出前後の pH

抽出方法	抽出前	抽出後
アルカリ抽出	11.4	8.2
中性抽出	6.5	5.0
酸性抽出	3.1	3.6

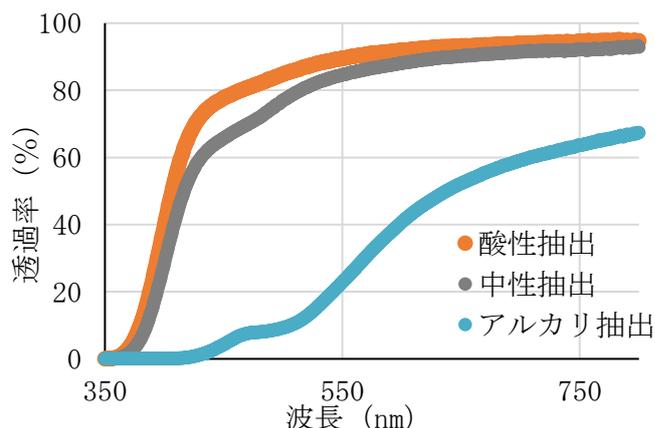


図1 抽出後の分光曲線

3. 2. 染色時の pH の影響

3. 2. 1. 染色液の分光結果

各染色液の pH を表4に示し、染色前の染色液を希釈した液を図2に、透過率を図3に示す。図中の番号は表4の試料名と対応している。

アルカリ抽出した染色液を pH11 程度にすることで全体での透過率が低くなり更に色が濃くなることが確認できた。酸性にした場合はほとんど変化が見られなかった。

酸性抽出した染色液について、アルカリ側に調製すると 550[nm]より短波長側の透過率が低くなり、赤茶色く色づいたことが確認できた。酸性側に調製した染色液は pH の調整幅が小さいこともあり、透過率に変化は見られなかった。

熱水で抽出できる色素にはアルカリ性になると呈色する色素が含まれていると考えられる。

表4 染色液の pH

染色方法	pH
① アルカリ抽出アルカリ染色	10.6
② アルカリ抽出酸性染色	3.1
③ 酸性抽出アルカリ染色	10.6
④ 酸性抽出酸性染色	3.1

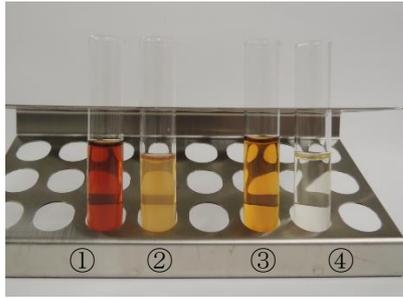


図2 希釈した抽出液

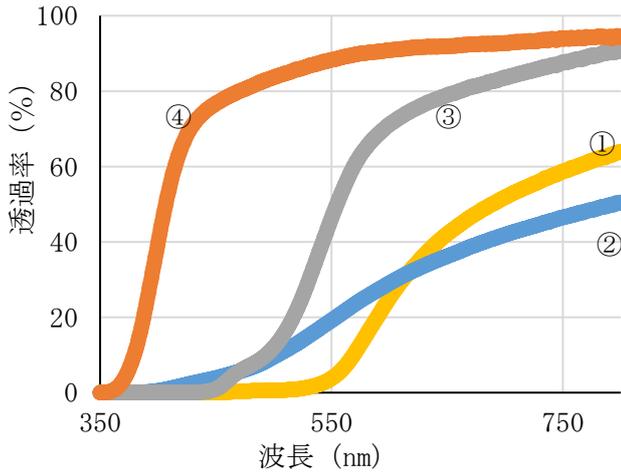


図3 染色時の各染色液の分光曲線

3. 2. 2. 測色結果

染色した白布の測色結果を表5に、写真を図4に示す。

絹と羊毛ともに最もよく染色されたのは、アルカリ抽出酸性染色した白布であった。染色前との色差 $\Delta E^*(ab)$ と比較すると、絹白布では色差40.6と他の条件より2倍以上の色差が見られ、羊毛白布においても色差が31.5と他の条件より10以上色差が高いことが確認できた。

3. 2. 1. で染色液の色が最も濃いのは①のアルカリ抽出をアルカリ性に調製した染色液であったが、染色した白布の測色結果では②のアルカリ抽出酸性染色が最も濃色に染まり、染色液の色と被染物の色とは相関性を持たない結果となった。色素の発色条件と染着条件は相関しないと考えられる。

アルカリ染色をした①と③は抽出条件によらず色差は同程度で染色性は良くなかった。また、色素側の要因としては、アルカリで色素が剪定枝から抽出されやすいことから、アルカリ環境中で色素は枝内部の組織や繊維といった物質よりも水への親和性が高くなって溶出しやすい性質になり、逆に酸性環境中では繊維との親和性が高くなり染着性が向上したと考えられる。

絹と羊毛の染色性の違いは、繊維の表面構造の違いが要因の一つであり、表面がなめらかな絹に比べてキ

ューティクル構造を持ち表面に凹凸のある羊毛の方が、表面積が大きくなり物理的にも染着しやすいと考えられる。

表5 染色した絹白布と羊毛白布の測色結果

染色方法	L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$
基準 絹白布	94.45	0.38	4.05	0
羊毛白布	88.73	-1.33	10.37	0
1 アルカリ抽出	86.98	1.37	11.19	10.4
アルカリ染色	74.35	7.07	21.04	19.8
2 アルカリ抽出	64.12	13.43	27.69	40.6
酸性染色	66.61	12.54	28.07	31.5
3 酸性抽出	87.65	0.63	10.20	9.2
アルカリ染色	77.27	5.22	23.15	18.4
4 酸性抽出	83.14	3.58	16.77	17.3
酸性染色	82.55	2.21	19.56	11.6



図4 染色した白布

3. 3. 染色液に対するイオンの影響

3. 3. 1. 染色液の調製

塩化マグネシウムを加えた時と染色時にクエン酸で酸性に調製した時のpHを表6に示し、透過率の分光曲線を図5に示す。

塩化マグネシウムを染色液に多く加えるほどpHが酸性よりになった。一方で、透過率にはほぼ変化は見られなかった。硬度成分であるマグネシウムを多く加えたことによる色素の発色への影響は見られなかった。酸性に調製した後も透過率に差は見られなかった。

表6 調整前後の染色液のpH

試料名称	追加前	追加後	調整後
MgCl ₂ なし	10.2	-	3.6
薄 MgCl ₂	10.2	9.2	3.6
濃 MgCl ₂	10.2	8.2	3.6

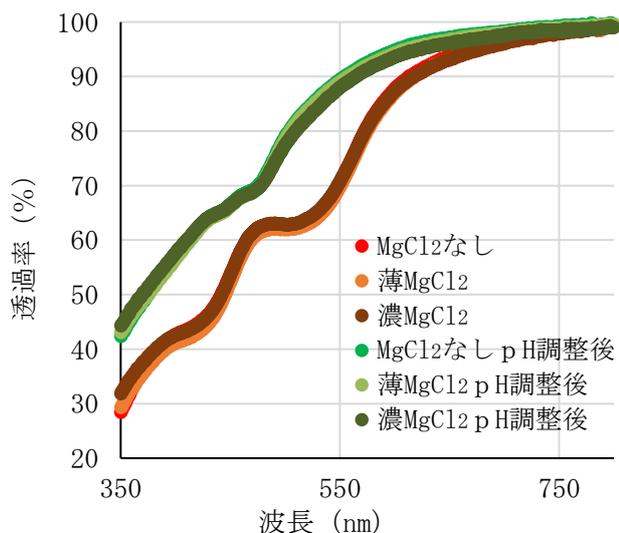


図5 MgCl 濃度が異なる染色液の分光曲線

3. 3. 2. 染色と測色

測色結果を表7に、染色した白布の写真を図6に示す。染色前との色差 $\Delta E^*(ab)$ で比較すると塩化マグネシウムを加えない試料が色差38.2であり3つの条件の中で最も濃く染まった。

塩化ナトリウム等の塩類は酸性染料や反応染料を使った染色に、染着速度を落とし均一に染色させる緩染目的で使用されることがある。今回の塩化マグネシウムについても緩染剤の働きをしたため、濃度が高いほど薄く染色されたと考えられる。

表7 染色した羊毛白布の測色結果

	試料名称	L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$
基準	羊毛白布	88.73	-1.33	10.37	0
1	MgCl ₂ なし	58.11	15.24	26.13	38.2
2	薄 MgCl ₂	58.69	13.90	25.51	36.9
3	濃 MgCl ₂	63.68	11.91	21.71	30.5

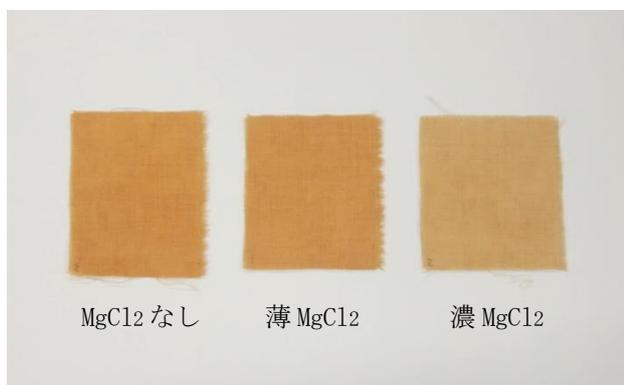


図6 染色した白布

4. 結言

4. 1. 抽出時の pH による影響

桃の剪定枝から染色液を作製する時には、アルカリ性の水溶液で剪定枝を煮ることで、繊維を染色する色素がより多く抽出できることが確認できた。

4. 2. 染色時の pH の影響

抽出した染色液は酸性にすることで、繊維との染着性が大幅に改善されることが確認できた。また、染色液の色と被染物の染色性には相関がないと考えられる。

4. 3. 染色液に対する水の硬度成分の影響

染色に用いる水の硬度成分について、マグネシウムイオンは染着性が悪くなることが確認できた。染色濃度を高めるためには、イオン交換水のような軟水を用いることが良いと考えられる。

以上のことを踏まえた条件で染色をすることで、安定した品質で染色することができると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、桃等の果樹剪定枝を提供いただいた福島県農業総合センター果樹研究所の皆様へ感謝申し上げます。