

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（第2報）

Research on stabilizing the quality of fruit tree pruning branch dyeing (Part2)

材料技術部 繊維・高分子科 中島孝明 伊藤哲司

リンゴの剪定枝を使った染色における、抽出や染色加工条件と染色性との関係を調査した。その結果、昨年度の桃の剪定枝と同様、アルカリ水溶液で煮沸抽出し酸性条件で染色することで、濃色に染色できることが分かった。また、染色条件では、温度>時間>濃度>pHの順で染色濃度への影響が大きいたことが分かり、各条件と染色濃度の関係性を示した。さらに、各条件を統一し染色することで、色差2.6以内で再現性よく染色できた。抽出条件と染色条件を管理することで、果樹剪定枝を染材とし安定して染色できると考える。

Key words: 天然染色、水素イオン濃度、リンゴ、K/S 値

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。

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。そこで剪定枝からの染色液の抽出や染色の条件と染色性との関係を調査した。

昨年度は桃の剪定枝について染色液の抽出条件と染色条件について調べ、濃色化できる染色条件を提案した。今年度は、リンゴの剪定枝について抽出条件が染色性に与える影響と、染色条件が染色性に与える影響について調べた。

2. 実験

2. 1. リンゴ剪定枝の抽出条件と染色性

2. 1. 1. 材料

リンゴの剪定枝は県農業総合センター果樹研究所が令和4年2月に剪定したもの200[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. 1. 2. 抽出液の作製

4つの500mL ビーカーに2.1.1. で前処理したリンゴ剪定枝を4等分し、イオン交換水300[mL]を加えた。表1に抽出液の作製条件を示す。表1に示す溶質を加え、表1に示す温度に設定したウォーターバスで60分

間抽出を行った。

表1 抽出水溶液と温度設定

サンプル名	溶質	pH	抽出温度[°C]
A100	クエン酸1水和物	3.3	100
B100	炭酸ナトリウム	11.0	100
C100	-	6.2	100
B070	炭酸ナトリウム	10.9	70

2. 1. 3. 染色方法

抽出した染色液のうちC100は、A100と同じく酸性を示したことから、抽出時のpHと染色性を比較する上でC100は酸性抽出とみなし、C100以外の3試料で染色を行うこととした。抽出液を2等分(約100[mL])にし、クエン酸1水和物または炭酸ナトリウムによって目的値のpHとなるよう調製し酸性及びアルカリ性の染色液とした。染色は添付白布(絹)(毛)(綿)を併せて1.5[g]に行い、75[°C]設定ウォーターバスで15分、その後95[°C]に設定し15分の計30分間加熱した。染色後は、白布を染色液から引き上げイオン交換水で2回すすぎ、室温で乾燥した。

2. 1. 4. 評価方法

染色性を調べるため、分光測色計(NF-999 日本電色工業(株)製)で染色後の白布を測色した。測色条件は光源をD65、視野角10[°]で、CIELAB色空間の値を記録した。

2. 2. 染色条件が染色性へ与える影響

2. 2. 1. 材料

リンゴの剪定枝は200[g]を用い2.1.1.と同様の前処理をした。

2. 2. 2. 抽出液の作製

5L ビーカーにイオン交換水5[L]と炭酸ナトリウム

2.5[g]を加え、0.5[g/L]炭酸ナトリウム水溶液を調製した。前処理した剪定枝と0.5[g/L]炭酸ナトリウム水溶液1[L]を2Lビーカーに加え電熱器500[w]で1時間加熱抽出を行った。抽出液はG1ガラスフィルターでろ過し、5L広口瓶に保存した。抽出液は同じ枝を用いて同様の手順で抽出を計5回行い、5回分の抽出液を合わせて3.5[L]得た。抽出液は約10[°C]で広口瓶に蓋をして保存した。

2. 2. 3. 染色方法

染色には抽出液200[mL]、添付白布(絹)(毛)(綿)を併せて2.3[g]使用した。添付白布は、沸騰したイオン交換水に5分間浸し、ゴム手袋をした手で水滴が滴下しない程度に絞り湿潤状態にした。抽出液のpHをpH計(MM-41DP 東亜DKK(株)製)で測定しながら、クエン酸1水和物で目的の値まで調整した。

表2に検証条件ごとの染色条件を示す。条件要素は染色液pH、染色時間、染色温度、染色液濃度の4要素を検証した。加熱はウォーターバスで行い染色液の温度が一定になったところで白布を入れ、染色開始した。ただし、95[°C]での染色のみホットプレートで加熱した。染色終了後は、白布を染色液から引き上げイオン交換水で2回すすぎを行った。乾燥は室温で行った。

表2 検証条件ごとの染色条件

検証条件	pH	時間	濃度	温度
染色pH	2.5, 3.0 3.5, 4.0	3.0		
染色時間[分]	30	5, 10, 20 40, 60	40	
染色温度[°C]	85			45, 65, 85, 95
染色濃度[%]	100		10, 25, 50 75, 90, 100	100
抽出後 経過日数[日目]	1	2	7	9

2. 2. 4. 評価方法

染色性を調べるため、分光測色計(NF-999 日本電色工業(株)製)で染色後の白布を測色した。測色条件は光源をD65、視野角10[°]で、CIELAB色空間の値を記録した。併せて、同機器から得られた波長400~700[nm]のうち10[nm]毎の反射率を用いて(1)式によりK/S値を算出した。K/S値は一般に繊維上の染料濃度に比例することが知られている。測色は、染色した布を4枚に折り重ねて白紙の上に置き、向きや重ね方を変えて5か所測定し、各値の平均値を用いた。

$$\text{Kubelka-Munk 式: } K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

K: 吸収係数、S: 散乱係数、R: 反射率

3. 結果と考察

3. 1. リンゴ剪定枝の抽出条件と染色性

3. 1. 1. 抽出条件と染色への影響

表3に、表1の条件で抽出した染色液を使い、pHを調整し95[°C]で染色した試験布の測色結果を示す。

最も濃色に染色されたのは、100[°C]の炭酸ナトリウム水溶液で抽出した液を、酸性に調製し染色した③条件の絹と毛であった。これは、昨年度試験した桃の剪定枝と同様の傾向であった。

抽出液のpHは①と③を比較すると染色性に大きな影響があることが分かる。剪定枝は、アルカリ水溶液で加熱すると茶色の抽出液が得られる一方で、中性や酸性水溶液で加熱した場合は、ほとんど抽出液に着色は見られない。また、抽出液のpHが酸性側に傾くことから、酸性物質を溶出させやすいアルカリ水溶液が染色液の抽出に適していると考えられる。

抽出温度については抽出時間を一定にした場合、溶出性が高い100[°C]の方が染色色素を多く抽出することができたと考えられる。

表3 抽出と染色条件による測色結果比較(染色温度95°C)

サンプル名	抽出	染色液	染色pH	素材	L*	a*	b*
① A100- A 染	酸性 100°C	酸 性	3.6	綿	91.1	-1.2	11.5
				絹	81.5	4.0	18.6
				毛	81.6	2.1	19.4
② A100- B 染	酸性 100°C	アル カリ	9.4	綿	82.8	6.1	14.4
				絹	81.2	3.3	19.2
				毛	75.7	4.2	21.2
③ B100- A 染	アル カリ 100°C	酸 性	3.8	綿	82.3	5.7	15.6
				絹	62.6	14.2	28.5
				毛	66.1	12.5	28.7
④ B100- B 染	アル カリ 100°C	アル カリ	9.4	綿	79.0	8.4	13.0
				絹	72.1	9.6	20.7
				毛	68.8	9.1	19.6
⑤ B070- A 染	アル カリ 70°C	酸 性	3.6	綿	88.6	2.0	10.8
				絹	72.2	8.2	26.1
				毛	72.7	7.5	24.7
⑥ B070- B 染	アル カリ 70°C	アル カリ	10.2	綿	87.9	2.0	10.0
				絹	88.1	1.2	8.3
				毛	79.9	2.6	17.4

3. 2. 染色条件が染色性へ与える影響

3. 2. 1. 染色条件の染色性への影響

アルカリ水溶液で抽出したリンゴ剪定枝染色液を用いて、染色条件が染色性へ与える影響を K/S 値で評価した。

図 1 に、pH を変えて染色した絹の波長ごとの K/S 値を示す。可視光波長の 400~700[nm] の中でピーク値は見られなかった。また、600~700[nm] は pH による違いは見られず、短波長側の 400[nm] に向かうにつれて、pH による違いが大きく見られた。この傾向は、毛と綿にも見られたため図 2~図 6 は 500[nm] における K/S 値で比較検討した。

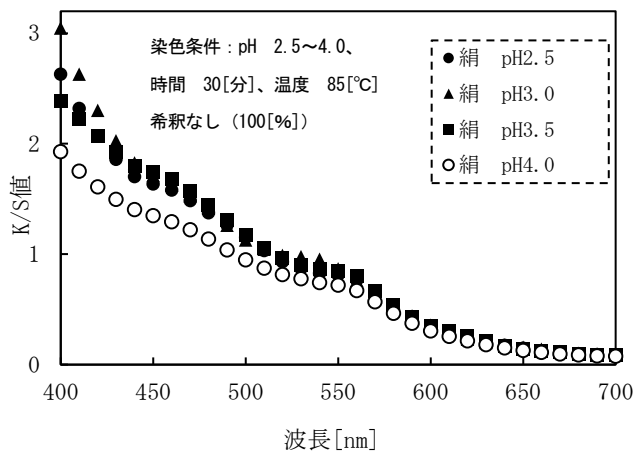


図 1 染色液 pH と K/S 値の関係

図 2 に、各染色 pH における添付白布の 500[nm] における K/S 値を示す。タンパク繊維である絹と毛が、植物繊維の綿より高い染色性が見られた。タンパク繊維にはアミノ基やカルボキシル基のような染着可能な官能基を多く持つため、イオン結合による染色が進みやすい。また、合成染料の酸性染料は、水中でアニオン化しアミノ基にイオン結合で染着するため、酸性浴中で染色が促進する。本染色においても酸性浴中で染色が促進していることから、繊維のアミノ基に染着したと考えられる。毛は pH3.0 の K/S 値が最も高く、絹は pH2.5 から 3.5 までほぼ横ばいであった。

また抽出液を pH3 程度に調製すると、褐色の沈殿物が見られ、pH が低くなるほど顕著に見られた。pH を下げることにより、抽出液中の成分が色素成分と共に塩析しやすくなり染着性が低くなったことが考えられる。

図 3 に、各染色時間における添付白布の 500[nm] における K/S 値を示す。綿については 10[分] の時点から K/S 値はほぼ一定であり、染色時間による影響は少ないと見られる。一方、絹と毛については、時間の経過とともに徐々に K/S 値の増加量が減少し、染着速度が減少する傾向が見られた。40[分] と 60[分] を比較すると絹については K/S 値の増加がほとんど見られず、

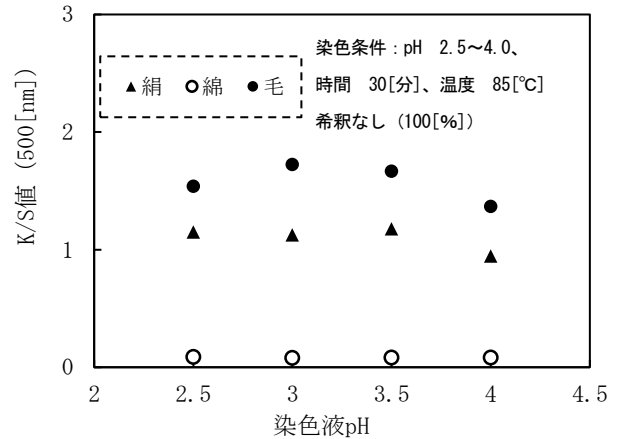


図 2 染色液 pH と K/S 値の関係

40[分] 時点で染色飽和になったと考えられる。毛については、60[分] でも K/S 値の増加が見られ染着が進んでいると思われるが、これは羊毛が絹よりも繊維構造が複雑であるため染着飽和状態になるまで、絹よりも時間がかかったためであると推測する。

図 4 に、各染色温度における添付白布の 500[nm] に

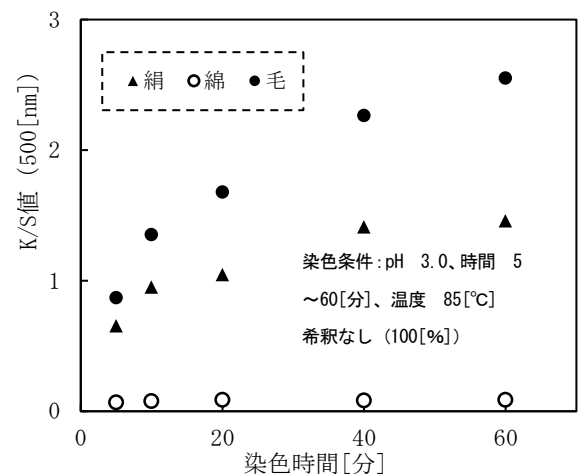


図 3 染色時間と K/S 値の関係

における K/S 値を示す。温度が高くなるほど K/S 値が高くなるのは各繊維共通して見られるが、増加量に違いが見られた。絹は 45~95[°C] の間で直線的に増加し、毛は指数関数的に増加した。

これも、絹と毛における構造の違いが影響しているものと考えられる。85[°C]~95[°C] の高温帯における染色濃度への影響が大きいことから、染色を安定させるためには適切な温度を維持することが重要と考えられる。

図 5 に、イオン交換水で希釈した染色液で染色した添付白布の 500[nm] における K/S 値を示す。どの繊維においても、染色液濃度を下げるとほぼ直線的に K/S 値が減少した。希釈により染色液中の色素濃度が低下し、繊維と色素の接触回数が減ったため、染色濃度と色素濃度が正の相関を持つと推察される。

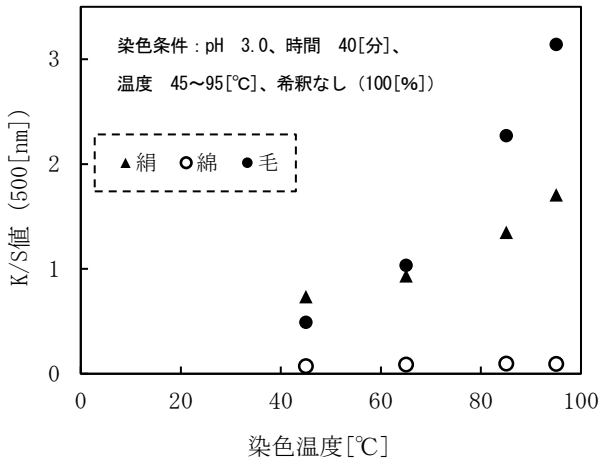


図4 染色温度とK/S値の関係

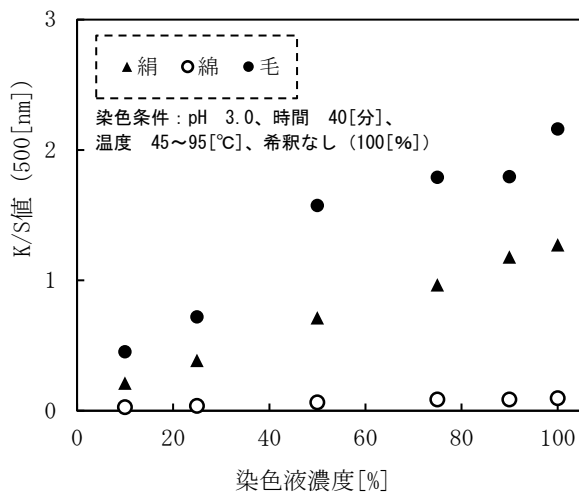


図5 染色濃度とK/S値の関係

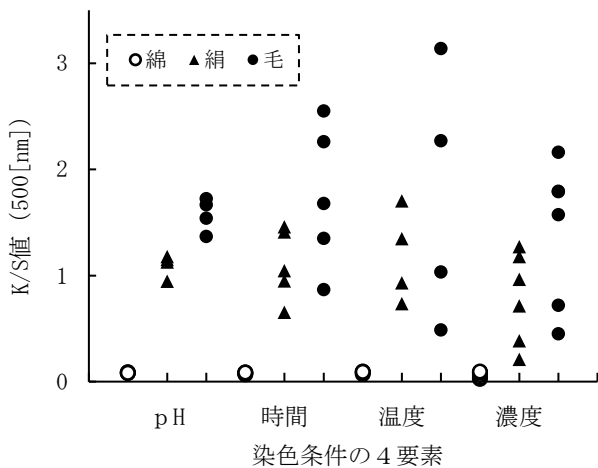


図6 染色条件の4要素とK/S値の関係

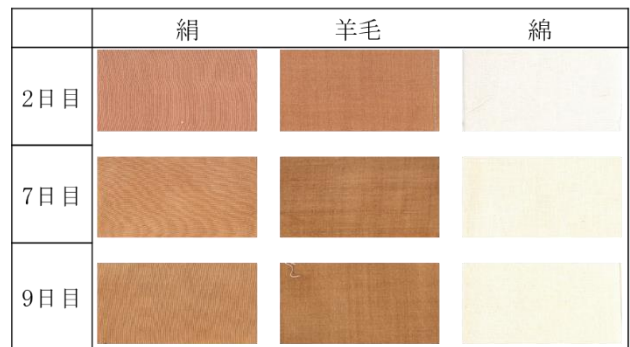
図6に、今回試験した染色条件とK/S値を繊維毎にまとめて示す。試験した条件の中では、温度>時間>濃度>pHの順で染色濃度への影響が大きかった。特に温度は、K/S値の振幅が大きいことから、適切な温度管理が染色濃度の安定へ寄与すると考えられる。

一方、酸性域の中でのpHによる影響は小さいと見られる。

3. 2. 2. 染色の再現性

染色条件を統一して染色した時の色の再現性と、抽出液作製後の時間経過による染色性の影響を調査するため、表2の条件で染色した布のうち、抽出液作製から2日、7日、9日経過したタイミングで、染色条件をpH3.0、染色時間40[分]、染色液温度を85[°C]、希釈なしで染色した布の写真を図7に、測色値を表4に示す。

染色した絹、毛、綿の3枚を比較すると、目視による観察においては並べて見比べると色味や明るさに違いを感じるものの全体として同程度に染色されていた。



染色条件：pH 3.0、時間 40[分]、温度 85[°C]
希釈なし (100[%]) 写真

図7 抽出液作製からの経過時間と染色性

表4 抽出液作製からの経過時間と測色結果

名前	対2日目			対7日目	対9日目
	L*	a*	b*		
絹2日目	61.9	14.0	24.2	2.5	2.6
絹7日目	63.8	12.4	24.3	2.5	1.7
絹9日目	62.9	12.2	25.7	2.6	1.7
毛2日目	55.5	14.0	26.3	1.6	1.5
毛7日目	56.2	12.6	26.8	1.6	1.1
毛9日目	55.7	12.6	25.8	1.5	1.1
綿2日目	87.1	3.1	9.5	1.3	1.6
綿7日目	86.5	2.5	10.4	1.3	0.4
綿9日目	86.6	2.3	10.8	1.6	0.4

色差の目安としては、一般にA級許容差と呼ばれる色差は $\Delta E^*(ab)=1.6\sim 3.2$ であり、それぞれを離して色と比較すると、ほとんど気付かれない色差である。最大の色差は絹の2.6であり、今回比較した3素材はすべてA級許容差内にあった。したがって、同一抽出液を用いた場合、抽出後数日間経過した染色液であつ

ても、4つの染色条件（染色液 pH、染色時間、染色温度、染色液濃度）を揃えた染色においては、実用的な色差範囲で染色可能であることが示された。

4. 結言

リンゴの剪定枝から染色液を抽出する条件と染色性との関係を調べ、アルカリ水溶液で煮沸抽出することで、より色素を多く溶出させることができ、酸性条件で染色することで濃色に染色できることが分かった。

リンゴの剪定枝を使った染色において、アルカリ水溶液で抽出した染色液を用いて、染色条件のうちの4要素である染色液 pH、染色時間、染色温度、染色液濃度を個別に変更して染色し、被染色物の K/S 値を用いて評価した。その結果、温度>時間>濃度>pH の順で染色濃度への影響が大きいことが分かった。

また、同一の剪定枝抽出液を用いた染色における染色の安定性について、抽出後の経過日数が異なるタイミングで染色液 pH、時間、温度、濃度を統一し、染色・評価を行った。その結果、同素材における色差は A 級許容差内になることを確認した。

剪定枝抽出液を用いた染色について、染色条件を同一になるよう管理することで、再現性のある染色が可能であることが示唆された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、リンゴ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。

参考文献

1) 林孝三. 植物色素実験・研究への手引. 第1版, 養賢堂, 1980, 500p.