

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：33905

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K02416

研究課題名（和文）天然由来合成繊維、天然染料、酸化還元酵素を用いる環境調和型染色加工

研究課題名（英文）Eco-friendly dyeing process using natural synthetic fibers, natural dyes, and redox enzymes

研究代表者

長嶋 直子（NAGASHIMA, Naoko）

金城学院大学・生活環境学部・准教授

研究者番号：30459599

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、環境調和型染色を目指し、ポリ乳酸繊維、天然染料、酵素を用いて検討した。その結果、カテコール構造を持つバйкаリンはラッカーゼの酸化作用により濃色となり、ポリ乳酸繊維を濃色に染色することができた。また、ポリ乳酸繊維と綿を混紡した編地はポリ乳酸繊維100%組成の染色布に比べ、洗濯堅ろう度が向上した。染色後の風合いは圧縮特性が若干減少した。ラッカーゼによる色素の発色は、カテコール構造を有する色素やポリフェノール系色素以外には作用しにくい。分散染料染色を応用し、天然由来の界面活性剤サポニン分散剤とすることで、アントラキノン系の天然色素によるポリ乳酸繊維の染色も可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでポリ乳酸繊維は生分解性合成繊維の一つであるものの、合成染料や石油由来の助剤による染色が行われてきた。環境調和型の繊維染色加工の実現には、それらの代替を検討する必要があった。本研究は、酸化還元酵素ラッカーゼによる色素の発色により、石油由来の染料、助剤を用いずにポリ乳酸繊維の染色を可能とした。また、生体由来物質である酵素を使うことで染色廃液による環境負荷低減に寄与できる。さらに、ポリ乳酸繊維に綿を混紡した染色布は洗濯堅ろう性が改善され、衣料用途としてポリ乳酸繊維の可能性を見出すことができた。以上の成果は、これからの衣生活、循環型資源による繊維染色加工の実現に向けた一助になると考える。

研究成果の概要（英文）：In this study, Eco-friendly dyeing was carried out using polylactic acid fibers, natural dyes, and enzymes. As a result, baicalin, which has a catechol structure, became dark colored due to the oxidation action of laccase, and it was possible to dye polylactic acid fibers in a dark color. Additionally, knitted fabrics made from a blend of polylactic acid fibers and cotton have improved washing fastness compared to dyed fabrics made from 100% polylactic acid fibers. After dyeing, the hand value was slightly reduced. The color development of dyes by laccase does not easily affect dyes other than those having a catechol structure and polyphenol dyes. By applying disperse dye dyeing and using the naturally derived surfactant saponin as a dispersant, it has become possible to dye polylactic acid fibers with natural anthraquinone dyes.

研究分野：繊維染色加工

キーワード：環境調和型 染色 酸化還元酵素 ポリ乳酸繊維 堅ろう性 風合い ラッカーゼ

1. 研究開始当初の背景

私たちの衣服は、ポリエステル繊維が圧倒的に多い。また、高機能性を有し、汎用性の高い繊維のため、脱プラへの転換は厳しい状況にある。しかしながら、洗濯排水中のポリエステルの微小繊維くずの問題がクローズアップされ [1]、生分解性繊維への転換が迫られている。

繊維製品の安全証明として、エコテックスが知られるようになって久しい。その一つに、ECO PASSPORT があり、この認証を受けた企業は「有害な化学物質を含む化学品（染料、助剤等）を市場から排除し、加工場に対して安心・安全な繊維製品を提供できる」ことを意味する。我が国においても、2016年より省令で定める試験法で、24種類の発ガン性を持つ特定芳香族アミンを生成するアゾ染料が規制対象の有害物質となった [2]。

このような背景から、色素の発色に寄与する母体にアゾ基を有しない天然染料は、分解してもアミン生成の懸念のないため見直されてきている。しかしながら、多彩な色彩と堅ろう性を得るために、金属媒染剤を使用する。廃液中に含まれる金属媒染剤による環境への影響が懸念されることから、代替薬剤を検討する必要がある。

これまでに、合成染料によるポリ乳酸繊維の染色性に関する研究は、茂木らをはじめ国内外で行われてきた [3,4]。しかしながら、天然染料によるポリ乳酸繊維への染色について検討した例は、みかんの抽出液を用いて試みた報告 [5] 以降、見当たらない。繊維製品は染色加工が不可欠である。したがって、生分解性を有するポリ乳酸繊維を合成染料による染色から天然染料による染色への転換が求められている。

2. 研究の目的

本研究は、石油由来のポリエステル繊維に依存した衣生活から脱却し、天然由来のバイオマス素材で生分解性のある合成繊維ポリ乳酸、天然染料および酵素を使用した、循環型資源によるエコフレンドリー繊維染色加工の構築を目的とする。

実用上十分な染色性、堅ろう性を有する染色条件を明らかにし、染色後の風合いについて調べる。

3. 研究の方法

(1) 天然色素/天然由来界面活性剤による分散浴を用いたポリ乳酸繊維の染色

PLA の染色は、ポリエステル繊維と同様に、難水溶性の分散染料を非イオン界面活性剤で分散させた染浴を用いる。天然色素は配糖体の形でなければ、難水溶性を示すものが多い。木村らもその点に注目し、絹に対して分散染色法による天然染料の染色を試みている [6]。

そこで、西洋茜や日本茜などの色素として知られるアントラキノン系色素、アリザリン、プルプリン、キニザリンを用いて、分散染料の染色方法を参考にしてポリ乳酸繊維織物（テラマック原糸 100%、以下 PLA 布）の染色を試みた。

分散浴調整のための助剤として、クロムジや大豆などを由来とする界面活性剤サポニン（ナカライテスク）を用いた。比較のため、分散染料の染色に用いられる分散剤、非イオン界面活性剤（ディスパー-VG1000、明成化学）も用いた。色素は 3% o.w.f、分散剤は 0.3% または 0.01% を乳鉢に入れてよく練ってから、浴比 1:100 の水で分散浴を調整した。この分散浴を 40℃ まで加温してから、ポリ乳酸繊維布を添加し、60、70、80℃ まで昇温し、30 分から 6 時間まで染色した。染色後はソーピングし、水洗、自然乾燥した。

染色布の表面反射率 (R%) は分光測色計 NF5500 (日本電色) を用い、C 光源 2° 視野の条件で測定して求めた。(1) 式より表面色濃度 K/S 値を求め、染色性を検討した。

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \dots (1)$$

また、各色素による色調の違いを知るため、L*a*b*表色系の a*b*値を求めた。

染色布の堅ろう性を知るため、JIS に準拠して、洗濯、汗、摩擦に対する堅ろう性を調べた。

(2) バイカリン/ラッカーゼ水溶液の吸収スペクトル測定

先行研究 [7] において、水溶性のアントラキノン系色素であるカルミン酸は、酸化還元酵素ラッカーゼによって脱色した。したがって、(1) で使用したアリザリン、プルプリン、キニザリンは難水溶性であることに加え、アントラキノン系色素であるため、ラッカーゼによる発色効果への期待は小さい。一方、ヘマトキシリンやバイカリンのように、オルソ位に水酸基を有し、水溶性の色素はラッカーゼ添加により酸化され濃色化が期待できる。

先行研究 [7] におけるバイカリンに対するラッカーゼ添加効果の検討には、ラッカーゼの最適温度を考慮し、45℃ とした。しかしながら、PLA のガラス転移温度 T_g は 58℃ にあり、実用染色温度は 70~110℃ の範囲にある。

そこで、本研究で使用する恒温染色機の上限温度 75℃ で、色素バイカリンにラッカーゼを添加し、可視吸収スペクトルを測定して発色挙動を調べた。

用いた酵素は、先行研究と同じくラッカーゼ M120 (天野エンザイム、以下 Lac) で、*Trametes* sp. 由来の薄緑色の粉体、力価は 108,000 POU/g である。馬鈴薯でんぷんが含まれるため、やや難

水溶性を示す。

溶媒として 0.1M 酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH4.5) を用いて、色素濃度 0.05g dm^{-3} 、酵素濃度 0.17g dm^{-3} 、 45°C 、 75°C で 30 分間測定した。

さらに、電子伝達物質いわゆるメディエーターとしてフェノチアジン-10-プロピオン酸 (以下 PPT) を用いて、発色挙動を調べた。

(3) バイカリン/酸化還元酵素ラッカーゼによる PLA 染色条件の検討

濃色で実用上十分な堅ろう性を有する PLA 布の染色条件を明らかにするために、次の 3 条件で染色を行った。

- ①ラッカーゼで発色したバイカリン水溶液に PLA を添加し 60 分間染色 (以下 B/L)
- ②バイカリン水溶液で PLA を 60 分染色後、ラッカーゼ溶液中で 60 分処理 (以下 AfL)
- ③ラッカーゼ水溶液に PLA を 60 分浸漬処理後、バイカリン溶液で 60 分処理 (以下 PreL)

浴比は 1 : 100 とし、いずれも染色ポット内の濃度が、色素 0.05g dm^{-3} 、酵素 0.17g dm^{-3} となるように調整した。溶媒には、0.1M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH4.5) を用い、温度は 75°C とした。

さらに、ポリ乳酸繊維の編物 (天竺) の染色も行った。ポリ乳酸繊維 100% 組成 (40/1、以下 PLA100) と、ポリ乳酸繊維 30%、綿 70% 混紡 (40/2、以下 PLA30/C70) であり、いずれもハイケム社製である。

(4) 染色堅ろう度試験と風合い測定

バイカリン/ラッカーゼ溶液で染色した PLA 織物と編物の消費性能を調べるため、最も濃色に染まった試料を対象に、JIS の染色堅ろう度試験に準拠して、洗濯、汗、摩擦に対する堅ろう度試験を行った。

染色によって PLA の風合いに影響が生じるか知るため、最も濃色に染まった条件で、PLA 布、PLA100、PLA30/70 を染色した。染色布は $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ に裁断し、KES-FB システムにより、表面摩擦特性、曲げ、圧縮特性を調べた。

4. 研究成果

(1) 分散浴で染色した PLA の染色性

分散剤 (サポニンまたはディスパー-VG1000) を使用して、アリザリン、プルプリン、キニザリンの分散溶液を調整し、PLA 布を 75°C 、1 時間染色した。その結果、分散剤の違いによる色相および濃淡の差は目視では認められなかった。そこで、各染色布の極大吸収波長における K/S 値を比較したところ、サポニンを使用した方が K/S 値が高く、濃色に染まっていることがわかった。

また、プルプリンとキニザリンの K/S 値は、キニザリンの方が 3 倍大きく、濃色に染まった。いずれの色素もアントラキノン骨格であるが、キニザリンは 1,4-位に水酸基を有するが、プルプリンは 1,4 位に加え 2-位にも水酸基を有する。このような構造の違いがポリ乳酸繊維の非結晶領域への拡散に寄与した可能性が考えられる。

より濃色な染色を得るため、染色時間の検討を行った。時間とともに緩やかに K/S 値は増加したが 6 時間以上ではあまり変化はみられなかった。しかしながら、6 時間以上染色した PLA 布には若干損傷がみられた。

洗濯、汗、摩擦に対する堅ろう性は、汚染、変退色ともに JIS L4107 一般衣料の外衣等の参考値を満たしていた。アントラキノン系の難水溶性天然色素と天然由来の界面活性剤サポニンを用いて PLA の染色が可能であることが分かった。




(2) 75°C におけるバイカリン/ラッカーゼの発色挙動

実用染色温度を考慮し、 75°C の条件下バイカリンにラッカーゼを添加し、吸収スペクトルを測定した。その結果、ラッカーゼ無添加 (0 分) では、 $450\sim 700\text{nm}$ の吸収は認められず、溶液は薄い黄色であったが、添加 1 分後から 5 分までの間に短波長側の吸光度が大幅に増加し、その後は時間の経過とともに微増し、30 分までに一定となった。

このような傾向は 45°C においても同様であった [8] が、 45°C に比べて 75°C の方が吸光度の上昇が速かった。測定条件の 75°C は、酵素の失活温度に近いので、ラッカーゼは触媒としての役目を果たせない可能性が危惧されたが、本実験で用いたラッカーゼにおいては、 75°C の条件下でも酸化発色に寄与することが確認できた。

PPT を添加したバイカリン/ラッカーゼ溶液について、同様に吸収スペクトルを測定した。ラッカーゼ単独のスペクトルとほとんど同じ挙動を示し、 45°C の時と同様に、PPT 添加効果はみられなかった。

表 1. 分散浴で染色した PLA 布

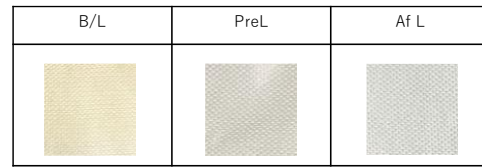
色素	分散剤 (サポニン)
アリザリン	
プルプリン	
キニザリン	

(3) バイカリン/ラッカーゼによる PLA の染色

(2)で、75°Cの条件下では、バイカリンにラッカーゼを添加するとただちに吸光度が増加したことから、あらかじめ色素バイカリンをPLA布に十分吸込させてから、ラッカーゼで処理する方が濃色に染まると仮定し、2. 実験方法の(3)に示した①～③の方法でPLA布を染色した。

得られた染色布を表2に示す。目視でも明らかであるが、それぞれのK/S値を求めた。あらかじめ色素バイカリンを吸込してからラッカーゼで処理したPreLや、ラッカーゼ溶液に浸漬したPLA布をバイカリンで染色したAfLに比べ、あらかじめラッカーゼでバイカリンを発色させてからPLA布を染色したB/Lが、最もK/S値が高く、濃色なPLA布が得られた。

表2 バイカリン/ラッカーゼで染色したPLA布



バイカリンの分子量は466程度であり、低分子であるため、PLAのTg以上の温度であれば、非結晶領域へ拡散しやすい。また、ラッカーゼによってバイカリンのカテコール構造がキノンとなっても、分子量はほとんど変わらないため、非結晶領域への拡散には問題がない。一方、酵素ラッカーゼは高分子であるため、実用染色温度である75°Cの条件下であるとはいえ、十分に浸透拡散できなかつたと予想される。そのため、繊維表面に吸着しているバイカリンにのみ作用し、濃色な染色は得られなかつたと考えられる。

次に、酵素濃度は一定で、バイカリン添加量を変化させ、75°C、60分、PLA布を染色した。得られた染色布を表3に示す。目視でもわかるように、バイカリン濃度の増加により濃色が得られた。K/S値から比較すると、バイカリンの添加量増加に比例しても増加する傾向がみられた。しかしながら、染浴濃度 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以上ではK/S値の増加は見られなかつた。

表3 種々の濃度のバイカリン水溶液をラッカーゼで発色させて染色したPLA布(75°C、1時間)

色素濃度 (10^{-3} mol/L)	0.33	0.69	1.02	1.35	2.69	4.04	5.14
PLA布							

次に、染色時間の影響を知るため、30分から24時間まで染色したPLA布のK/S値を比較すると、6時間までは時間とともにK/S値は急増したが、それ以上は緩やかに上昇した。(1)の分散浴染色と同様に、6時間以上染色するとPLA布の損傷がみられた。

(4) PLA/綿混紡編物の染色性

現在の衣料品は織物よりも編物が多い。また、ポリ乳酸繊維はアイロン処理や熱に対して耐性が低い。そのため、衣類としてポリ乳酸繊維を用いる場合、しわが残りにくいニット生地にする事で汎用性が高まると思われる。また、他の繊維と混紡することによって強度低下の抑制なども期待できる。

そこで、ポリ乳酸繊維の編地(PLA100)、綿と混紡したポリ乳酸編地(PLA30/C70)を75°C、6時間染色した。その結果をみかけの表面色濃度K/S(図1)と $L^*a^*b^*$ 表色系の a^*b^* 色度図(図2)に示す。

図1より、PLA100、PLA30/C70のK/S曲線はほぼ同じとなり、同程度の濃さに染まっていた。バイカリンは、直接染料のようにリニアな構造ではないため、セルロース高分子に対する親和性は非常に低い。そのため、綿を混紡することで染色性は低下すると予想したが、染色温度が75°Cであったことから、綿の非結晶領域へバイカリンの拡散が可能となり、PLA100と同程度の表面色濃度が得られたのではないかとと思われる。

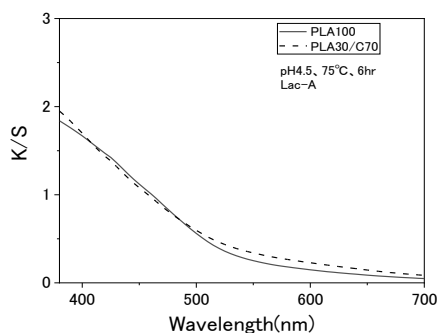


図1 バイカリン/ラッカーゼ発色液で染色したPLAおよび綿混紡編地のK/S曲線

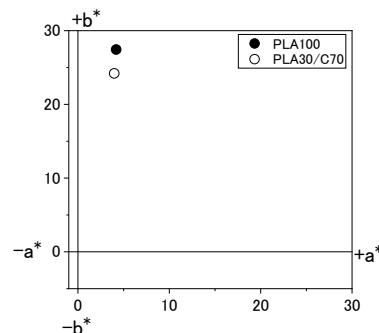


図2 バイカリン/ラッカーゼ発色液で染色したPLAおよび綿混紡編地の a^*b^* 色度図

図2のPLA100、PLA30/C70の色度点は、+b*軸に近く、かつ値も大きく、+a*の値は小さいことから、赤色の要素は非常に少ない黄色系に染まった。2つの色度点は、原点からほぼ一直線上にあり、PLA100の方がPLA30/C70に比べて原点から離れていることから、PLA100の方がやや鮮やかであることがわかった。

(5) バイカリン/ラッカーゼで染色した PLA および PLA/綿の堅ろう性

PLA100%織物の汗に対する染色堅ろう性は、変退色4級（酸性人工汗液）、4-5級（アルカリ性人工汗液）、汚染5級（第一、第二添付白布ともに）であった摩擦に対する堅ろう性は、汚染3-4級（乾燥摩擦）、4-5級（湿潤摩擦）であった。JIS L 4107 外衣類および中衣類用表地の染色堅ろう度の基準等級を満たしていた。しかしながら、洗濯に対する堅ろう度は、変退色1級となり、非常に堅ろう性が悪いことがわかった。

PLA30/C70もPLA100と同様に、汗と摩擦に対する堅ろう性は基準等級を満たしていた。一方、洗濯に対する堅ろう性の等級は、変退色3-4級となり、基準をわずかに下回った。しかしながら、PLA100%織物に比べ、かなり良好な判定となった。これは、発色したバイカリン色素がPLAの非結晶領域に拡散するよりも綿繊維のそれに対し拡散しやすいことが推察される。あるいは、PLAよりも綿繊維に対し親和性が高い可能性を示唆している。いずれにせよ、綿を混紡することで、発色したバイカリン色素が洗濯により脱落しにくくなり、変退色が抑制されたものと思われる。

(6) バイカリン/ラッカーゼで染色した PLA および PLA/綿の風合い評価

PLA100%織物の平均摩擦係数MIUと表面粗さSMDの結果から、染色後の布表面は滑りになる傾向がみられたが、ラッカーゼ単独処理に比べて平滑であることがわかった。

PLA30/C70は編地であるため、圧縮特性と表面摩擦についてのみとした。その結果、PLA30/C70（編地）は未処理に比べ圧縮変形からの回復性が若干低下していた。染色によって編地の良さが若干減少することがわかった。

(7) まとめ

本研究では、酸化還元酵素ラッカーゼによる色素の発色、濃色化に着目し、ポリ乳酸繊維への染色を試みた。その結果、カテコール構造を有するバイカリンを、pH4.5、75°C、30分間、ラッカーゼで処理することで濃色な色素溶液を得ることができ、その色素溶液を用いることで、石油由来の染料、助剤を用いずにポリ乳酸繊維の染色を可能とした。染色により若干風合いは低下するものの、ポリ乳酸繊維と綿の混紡により、洗濯堅ろう性が改善されることを明らかにした。

ラッカーゼによる色素の濃色化はカテコール構造を有する色素などに限られる。ラッカーゼによる発色が期待できないアントラキノン系天然色素には、分散染料染色を応用し、天然由来の界面活性剤サポニンを用いることで、ポリ乳酸繊維の染色が可能であることを提案できた。

以上のように、生体由来、天然由来の物質による染色の成果は、これからの衣生活、すなわち循環型資源による繊維染色加工の実現に向けた一助として期待できると考える。

文献

1. I.E.Napper et al., *Mar.Pollut. Bull.*, **112**,39 (2016).
2. 平成27年政令第175号有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 第2条第2項物質を定める政令の一部を改定する政令（2016年4月1日施行）.
3. 茂木ら, *繊維学会誌*, **57**, 234 (2001).
4. S.M.Burkinshaw et al., *Dyes and Pigments*, **92**, 1025 (2012).
5. 浅野ら, *愛知県産業技術研究所研究報告*, **10**, 120 (2011).
6. 木村ら, *日本家政学会誌*, **45**, 245 (1994).
7. 長嶋, 高岸, *繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告*, **68**, 51 (2017).
8. 長嶋, 高岸, *繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告*, **70**, 44 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 長嶋直子	4. 巻 28
2. 論文標題 ポリ乳酸繊維およびポリ乳酸繊維/綿編地の染色性と風合い評価	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 金城学院大学消費生活科学研究所紀要	6. 最初と最後の頁 29 37
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 長嶋直子、勝原早紀	4. 巻 20
2. 論文標題 アントラキノン系色素とサポニンによる ポリ乳酸繊維の染色	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 金城学院大学論集・自然科学編	6. 最初と最後の頁 34-40
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 長嶋直子、高岸徹	4. 巻 73
2. 論文標題 酵素を用いたエコフレンドリー繊維染色加工	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 繊維・高分子機能加工第120委員会最終報告	6. 最初と最後の頁 70 73
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 長嶋直子、高岸徹	4. 巻 72
2. 論文標題 天然色素バイカリンによるポリ乳酸繊維の染色	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告	6. 最初と最後の頁 45-48
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 長嶋直子、高岸徹	4. 巻 71
2. 論文標題 ポリ乳酸繊維の天然染料による染色	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告	6. 最初と最後の頁 43 - 46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 長嶋直子
2. 発表標題 染色のこれまでとこれから
3. 学会等名 (一社)日本繊維製品消費科学会東海支部談話会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------