

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22500713

 研究課題名（和文） 人と環境にやさしい衣生活の再生
 —身近にある素材を活用した色彩環境の構築—

 研究課題名（英文） Reclaim of eco-friendly clothing life
 —Application of familiar coloring materials to color environment—

 研究代表者 前川 昌子 (MAEKAWA MASAKO)
 奈良女子大学・生活環境科学系・教授

研究者番号：90144633

研究成果の概要（和文）：身近にある素材を活用して環境負荷の小さい方法によって色彩環境を構築するために、タマネギ外皮を用いてナイロンの染色を行い、その染色布の紫外線防止効果を評価し、それに寄与する成分をHPLC分析から調べた。また、柿タンニン粉末を用いた麻布染色における付着促進法の検討、さらに、さとうきびの葉を用いて羊毛布の緑色染色を検討し、最後に紅茶を用いた染色の条件とその堅牢度についても検討した。

研究成果の概要（英文）：In order to produce color environment in the eco-friendly way with our familiar dyeing materials, the property of nylon dyeing with onion skin, its UV protection effects and HPLC analysis were studied. In addition, the method to promote the adhesion of the persimmon tannin powder to linen fabric, to dye wool fabrics green with sugar cane leaves, in addition, to dye fabrics with black tea and to evaluate their dyeing fastness were studied.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：被服学

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：衣生活・環境・色彩・染色・天然色材

1. 研究開始当初の背景

頭皮や毛髪にやさしい毛髪の着色法を模索していて、ポリフェノールが蛋白質繊維をはじめ多くの繊維の染色に有効であることに興味を持った。まず、タマネギ外皮からの抽出液の主成分がポリフェノールの一種であるケルセチンであり、抗酸化作用、紫外線防止作用、抗変異原性など多くの効能を有することから注目した。

タマネギ外皮の染料としての歴史は古く、

ペルシヤやインド更紗の黄金色や褐色、黒灰色を染めてきた。日本における染料工業は、先駆的役割を果たした後、製造がほとんど諸外国に移行した現状であった。そこで、健康向上、地球環境の保全の観点もクリアした新規な染色法が求められている。

これまでの研究で、タマネギ外皮抽出液による染色性とそれに含まれる主色素であるケルセチンの試薬を用いた染色性を比較した。その結果、タマネギ外皮抽出液に含まれ

るケルセチン以外の成分がタマネギ外皮染色布の深い黄金色から褐色の色相をもたらすことを明らかにした。本研究においてはタマネギ外皮中のケルセチンを含む種々の成分について、高性能液体クロマトグラフィーを用いて分離し、成分と色、紫外線防止作用との関係について明らかにしたいと考えた。

また、沖縄県の基幹作物であるサトウキビの葉を有効利用して、緑色染色布を得る試みを始めた。サトウキビの葉を用いた染色は、すでに平成元年に豊見城村の「村おし事業」の特産品開発事業として始められ、「ウージ染め」と商標登録されている。サトウキビの葉からの抽出色素もケルセチンと同様にフラボノイド系であると推定される。さらに定性的かつ定量的に研究を進め、主色素の同定を行い、緑色染色を実現する最適条件を確立したいと考えた。

さらに、奈良県の特産物でもある柿を用いた柿渋染色についても検討した。これまで柿渋から柿タンニンを得るのには3年以上の期間が必要とされていたが、奈良県農業総合センターにおいて高速抽出方法により約2週間で柿渋専用品種「法連坊」から柿タンニンを得る方法が開発された。この方法によりすべての品種の柿から、臭いもなく扱いやすいタンニンが得られるようになった。そこで、このタンニン粉末を用いた染色について、染色性、濃色化条件、新規の色相発現などに関して検討を行うことにした。

2. 研究の目的

本研究では、タマネギ外皮、サトウキビの葉、食用に適さない柿の実など身近に存在し、廃棄されることが多い身近な素材と紅茶を天然色材として有効利用して染色を行い、衣生活を彩るのみでなく、紫外線防御作用や殺菌効果など、これらの色材を用いた染色により付加価値の高い機能を有する染色物を得る方法について研究し、得られた成果を人と環境にやさしい衣生活の再生に役立てるとともに、地域産業の振興を支援し、活性化を図るための資料とし、また家庭科教育の教材研究のための資料として提供したい。

3. 研究の方法

タマネギ外皮は市販の食用タマネギの外皮を用い、サトウキビの葉は沖縄県で採取したものを用いた。また、柿渋は奈良県農業総合センターで提供された乾燥粉末柿タンニンを、紅茶は市販のものを用いて実験を行った。それぞれの色材からの抽出液を染液として用いて布を染色し、必要に応じて媒染を行った。抽出液の吸収スペクトルの測定は分光光度計（日立U-3200）を用いて、また染色布の測色は分光色差計（日本電色 SE-2000）を用いて行った。色素の分離、定量に

はフォトダイオードアレイ検出器の付いた高速液体クロマトグラフィー（以下 HPLC-PDA と略）、これは島津の HPLC ユニット（システムコントロー CMB-20A、オンラインデガッサ DGU-20A3、送液ユニット LC-20AD、カラムオープン CTO-20A、フォトダイオードアレイ検出器 SPD-M20A）を用いて行った。分析条件は、カラムは COSMSIL 5C₁₈-MS-II (4.6mm I. D. ×150mm、ナカライテスク)、移動相には (A) アセトニトリル:20mM リン酸緩衝液=20:80、(B) アセトニトリル:20mM リン酸緩衝液=70:30 を用い、10 分間に B conc. を 0%→100% に増加させるリニアグラジエント溶離を行い、流量 1.0 ml/min、温度 30℃で行った。同じ HPLC-PDA 分析条件により、タマネギ外皮抽出液中のケルセチンおよびプロトカテキュ酸の濃度をそれぞれの試薬を用いて定量した。

4. 研究成果

(1) タマネギ外皮による染色物の紫外線防止効果とそれに寄与する成分について検討した。すなわち、タマネギ外皮および市販の試薬ケルセチン (CQ) を用いてナイロンフィルムの染色を行い、それぞれの染色フィルムへのケルセチン吸着量を測定し、また、それぞれの染色フィルムの紫外線防御効果を評価した。さらに、HPLC-PDA を用いてタマネギ外皮抽出液の成分を分析し、ナイロンへの吸着成分を調べた。その結果、図 1 に示すように CQ 染色フィルムは吸着量が約 0.05mol/kg 以上で、タマネギ外皮染色フィルムはケルセチン吸着量が約 0.016mol/kg 以上で紫外線防御値 (UPF) 50+を示した。タマネギ外皮抽出液を用いた染色では、UV-B 吸収能が高いため、CQ を用いた染色よりも優れた UPF 値を示した。

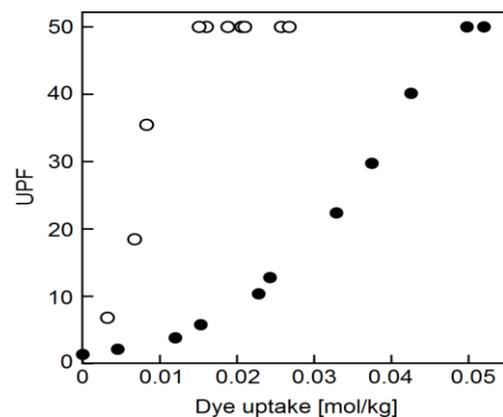


図 1. ケルセチンの吸分量と UPF 値の関係

○ タマネギ外皮 ● 試薬ケルセチン

また、HPLC-PDA 分析によりタマネギ外皮抽出液から波長 430nm において検出したクロマトグラムでは保持時間 (RT) 1.863 分に Cepaic 酸と見られるピークが見られ、254nm で検出

したクロマトグラムでは図2に示すようにプロトカテキュ酸(RT2.464分), ケルセチン配糖体(RT6.735), ケルセチン(RT8.775)が検出された。タマネギ外皮を用いたナイロンの染色において主な吸着成分はケルセチンであった。Cepaic酸, プロトカテキュ酸, ケルセチン配糖体は多くはナイロンに吸着しないが、これらにもUV-B域に吸収があり、それらの寄与の総計により、タマネギ外皮抽出液による染色フィルムの紫外線防止効果が高いことが推測された。

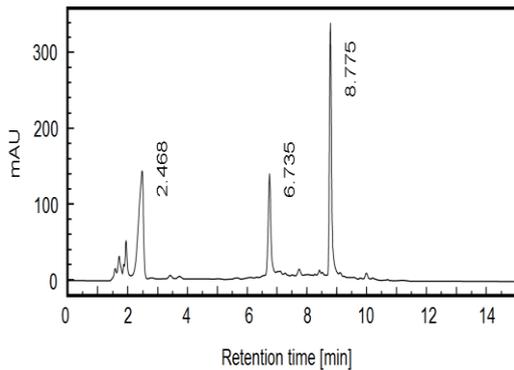


図2 タマネギ外皮抽出液のクロマトグラム (検出波長 254nm)

(2) 柿タンニン粉末を用いた麻布の染色において、柿タンニンの麻布への付着を促進するために、酢酸ナトリウムを添加してその影響を調べた結果、以下の知見を得た。

① 柿タンニン染色布のK/Sスペクトルは波長450nmにブロードなピークが見られる。このピークは酢酸ナトリウムを添加すると消失し、500nm付近におけるK/S値が増大する。この傾向は柿タンニン液の吸収スペクトルでも見られる。

② 酢酸ナトリウムの添加により染色布のK/S値が増大する。これは、柿タンニン濃度が10g/dm³から見られるが、30g/dm³ならびに50g/dm³で顕著である。

③ 酢酸ナトリウムの添加効果は、柿タンニンを加熱して調製したもので大きく、K/S値の増大がみられる。これは、柿タンニン濃度が30g/dm³および50g/dm³のとき顕著である。また、染色温度が30℃よりも70℃で染色した布でK/S値は増大し、均染性も高い。

(3) サトウキビの葉を単独で用いて、媒染して緑色染色を行う研究を行った。さとうきびの葉の重量ならびに媒染剤濃度が染色布の色に与える影響について、横軸に緑味を示す-a*値、縦軸に黄味を示すb*値をとって色度図として図3に示した。図から明らかなように、無媒染染色布ならびに生葉あるいは乾燥葉を用いて染色したのち硫酸銅5%水溶液で媒染した染色布では葉の重量を増加さ

せても緑味を示す-a*値の変化が小さく、一方、黄味を示すb*値は葉の重量が増加するとともに明らかに高くなり5から23まで増大したことがわかる。一方、原白布、生葉および乾燥葉を5g/350mlあるいは35g/350ml用いて抽出した液による染色布とともに、硫酸銅水溶液の銅イオン濃度の増加によって、b*値はそれほど大きく変化せず、-a*値は銅濃度が高くなるにともない2から13まで増大した。すなわち、黄味はさとうきびの葉の重量に依存し、同重量では生葉より乾燥葉の方が強いこと、緑味は硫酸銅水溶液の濃度に著しく依存し、乾燥葉より生葉の方が幾分高い値が得られることが明らかとなった。

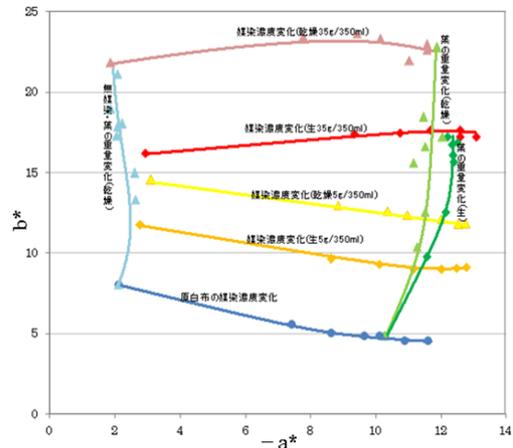


図3 -a*値およびb*値に対する媒染剤の濃度変化および葉の重量変化の影響

- ◆ 生葉 35g/350ml 媒染濃度変化 (1~10%)
- ◆ 生葉 5g/350ml 媒染濃度変化 (1~10%)
- ◆ 生葉の重量変化 (5~35g) 媒染濃度 5%
- ▲ 乾燥葉 35g/350ml 媒染濃度変化 (1~10%)
- ▲ 乾燥葉 5g/350ml 媒染濃度変化 (1~10%)
- ▲ 乾燥葉の重量変化 (5~35g) 媒染濃度 5%
- ▲ 乾燥葉の重量変化 (5~35g) 無媒染
- 原白布 媒染濃度変化 (1~10%)

さとうきびの葉に含まれる色素トリシンおよびジオスメチンは、硫酸銅による媒染処理によって、5-位の水酸基と隣接する4-位のカルボニル基との間に銅錯体を形成し、染色布は緑色を呈することも予測される。この銅錯体は酸に不安定である。また、硫酸銅水溶液に羊毛を浸漬すると常温でも比較的短時間のうちに羊毛に銅イオンが吸着し青緑色を呈すること、さらに、この羊毛布を酸性水溶液に浸すと、銅イオンが溶解除去され、ほぼ完全に退色することが報告されている。本実験において、さとうきびの葉からの抽出液で染色した羊毛が、硫酸銅による処理で銅イオンを吸着し、重ね染め効果により緑色を呈すると仮定すれば、クエン酸処理により銅イ

オンが除去され、緑味は減少すると考えられる。また、さとうきびの葉に含まれる色素トリシンおよびジオスメチンが硫酸銅と錯体を形成しているのであっても、酸処理により錯体が減少すると考えられる。図4から明らかのように、酸処理によりいずれの染色布も $-a^*$ 値は減少した。また、用いた葉の重量により b^* 値が異なり、酸処理により乾燥葉35gを用いた染色布では8.2、乾燥葉5gを用いた染色布では3.2程度減少した。

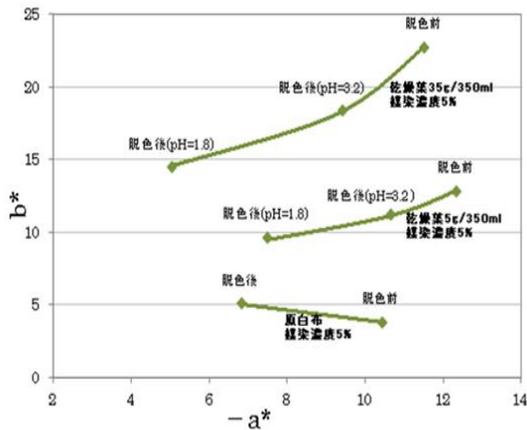


図4 硫酸銅(II)で媒染した染色布の酸処理による $-a^*$ 値および b^* 値の変化

以上の結果から、さとうきびの葉に含まれるトリシンおよびジオスメチンと硫酸銅との錯体形成がさとうきび染色布に緑味を与えることへの寄与はあったとしても小さいと考えられる。むしろ、さとうきびの葉により黄色に染まり、銅イオン処理で青く重ね染めされることにより緑色を呈したのではないかと推測された。

(4) 紅茶を用いた染色の最適条件を検討し、以下の知見を得た。表1に染色布を示す。

表1 染色と媒染が染色布の色に及ぼす影響

	シアセテート	綿	ナイロン66	ポリエステル	アクリル	羊毛
原白布						
無媒染						
Al 先						
Al 後						
Fe 先						
Fe 後						

①抽出液の吸光度が20分でほぼ一定となるため、抽出時間は30分で十分である。また、葉の重量の増大とともに、500nmより短波長でのK/S値が増大する。また、赤味を示す a^* 値、黄味を示す b^* 値も増大するが、 b^* 値の増

大が大きい。

②染色時間の影響については、時間の増大とともに、500nmより短波長域でのK/S値、 a^* 値、 b^* 値が増大する。 b^* 値の増加は30分までで、それ以降は a^* 値がわずかに増加する。

③媒染剤が染色布の色彩に及ぼす影響については、表1に示すようにAl媒染は、無媒染と比べて、 a^* 値、 b^* 値、K/S値において目立った変化は見られない。Fe媒染では、無媒染と比べて、 a^* 値、 b^* 値ともに減少し、彩度が低下する。K/Sスペクトルの変化についてはナイロン布では変化が見られなかったが、羊毛布では、広い波長域にわたりK/S値が増加し、彩度の低下と符合した。

④媒染剤が染色堅牢度に及ぼす影響については、本実験条件では耐光堅牢度、洗濯堅牢度の変退色、Fe媒染した絹布での摩擦堅牢度が不十分であるものが見られた。今後はそれらについて用途に応じて、より詳細な染色条件や変退色の要因の検討を行い、改善を図っていく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 金子珠実、前川昌子、柿タンニンによる麻布染色に対する酢酸ナトリウムの添加効果、日本家政学会誌、査読有、63巻、(2012) 219~224
- ② 清枝希帆、前川昌子、タマネギ外皮を用いた染色の紫外線防御効果、日本家政学会誌、査読有、62巻、(2011) 165~171

[学会発表] (計2件)

- ① 金子珠実、前川昌子、柿タンニンによる麻布染色に対する酢酸ナトリウムの添加効果、日本家政学会関西支部研究発表会、平成23年10月15日、滋賀県立大学(滋賀県)
- ② 金子珠実、前川昌子、柿タンニンによる麻布の染色における酢酸ナトリウムの効果、日本家政学会年次大会、平成22年5月31日、広島大学(広島県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前川 昌子 (MAEKAWA MASOKO)
奈良女子大学・生活環境科学系・教授
研究者番号：90144633

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし