

天然藍を原料とした染料の製造方法

Dye extraction method from natural indigo

福島技術支援センター 繊維・材料科 中島孝明 伊藤哲司

スクモ等の天然藍染料の代替染料として、入手しやすいタデ藍の乾燥葉を原料とした藍染め染料の製造方法を検討し、乾燥葉をアルカリ処理することで色素を濃縮できることが分かった。そこで、作製した藍染料を活用して染色を実施し、乾燥葉との染色性の違いを確認した。スクモと共に発酵建てを行う手法と、ハイドロサルファイトナトリウムを使用した化学建ての2つの手法で試験し、染色性の評価をした結果、アルカリ処理を実施した乾燥葉は、未実施の乾燥葉よりも両方の建て方で染色性の向上がみられた。

Key words: タデ藍、スクモ、インジゴ、発酵建て、ハイドロサルファイトナトリウム

1. 緒言

近年、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。当所では、本藍染め製品の量産化に向けた課題解決に取り組んでおり、藍染めにおける微生物発酵条件の確立や染色工程の管理を行ってきた。

安定して藍染め製品を生産するためには、染料を十分に確保する必要がある。伝統的な藍染めに使用される染料(スクモ)は、刈り取り直後の藍の生葉を原料とするため限られた時期にしか製造できず、100日以上発酵させて作られ、手間がかかるため高価であり、量産化の課題になっている。

藍の葉は乾燥して保存でき、乾燥葉を染料として使うこともできる。しかし、葉の収穫時期や染色量毎に染色性が異なり、茎や葉脈などの不純物が多く出て染色物が汚染されるため、そのまま染料として利用するには不向きである。そこで、通年入手が可能な藍の乾燥葉を原料とし、短時間で染料化するための技術開発に取り組んだ。

昨年度の実験結果¹⁾から、不純物を減量するにあたって乾燥葉をアルカリ処理することが最も効果的であることが分かった。そこで、アルカリ処理により減量した乾燥葉を用いた染色方法として、スクモと共に発酵させて染料を還元する発酵建てとハイドロサルファイトを用いて還元する化学建てを行い検証した。

2. 実験

2. 1. 発酵建て

2. 1. 1. アルカリ処理葉の作製

実験で使用した藍は、露地で栽培したタデ藍(福島県伊達郡産)を用い、刈り取りしたものを自然乾燥して、葉と茎を分けて保存し、葉の部分を用いた。乾燥葉20[g]をイオン交換水1[L]で10分間煮沸後、煮液

を捨て20[g/L]の水酸化カリウム水溶液(特級和光純薬工業(株)製)1[L]で75[°C]10分間加熱した。煮液を捨てて葉を取り出し流水で一度すすぎ、水気を切り16時間自然乾燥後、乾燥機で105[°C]4時間乾燥させた。乾燥した葉をブレンダー(FM-1 大阪ケミカル(株))で粉碎し、サンプル袋に移して保管した。

2. 1. 2. 発酵条件と手法

藍建ての手法は文献²⁾に倣い表1の器具と表2の手順、及び表3の試薬を用いて容量500[mL]で実施した。

対照試料として、乾燥葉20[g]をイオン交換水1[L]で10分間煮沸後にアルカリ処理をせず、2. 1. 1. の手順で乾燥と粉碎した煮沸処理葉と、未処理の乾燥葉を用いた。

表1 使用器具

使用器具	仕様等
ポットミル回転台	ANZ-50S
磁製ボールミル	容量0.9[L]
セラミック磁製ボール	直径15[mm]
	20個
試験用ふるい	65メッシュ
	目開き0.21[mm]
ステンレスピーカー	1[L]
ペンタイプpH計	AS600

表2 発酵建てにおける染色液の作製手順

手順	作業
1	ボールミルで粉碎し、ふるいで分級したスクモ20[g]を各ステンレスピーカーに入れた。
2	アルカリ処理葉、煮沸処理葉、乾燥葉をそれぞれ1のステンレスピーカーに入れた。
3	硫酸カリウムと炭酸ナトリウムの水溶液を攪拌しながら加えた。
4	アルミホイルで蓋をし、25~30[°C]の環境で保管した。
5	24時間後、小麦ふすまを30[mL]程のイオン交換水で5分間煮沸した溶液と、グラニュー糖を加えた。
6	pH計でpHを測定し、pH10.8程になるよう水酸化カルシウムを添加攪拌した。
7	24時間おきにpHの測定と調整を行った。

表3 使用した薬品等

品名	使用量
スクモ (徳島県産)	20[g]
グラニュー糖	0.75[g]
小麦ふすま	0.75[g]
1.06[g/L]炭酸ナトリウム水溶液	250[mL]
3.35[g/L]硫酸カリウム水溶液	250[mL]
水酸化カルシウム	pH調整に適宜使用

2. 1. 3. 染色性の評価方法

セロファンフィルム (単色セロファン (透明) ((株) トーヨー製) を40[mm]×35[mm]に裁断し、プラスチックマウント (35[mm]判、富士フィルムイメージングシステムズ(株)) にはさみ、アルミ製針金を通し染色液中に吊るせるようにした。5分間染色液中に浸漬し、取り出した後5分間空気中で酸化させ、流水で洗浄後、24時間自然乾燥させた。フィルムは分光光度計((株) 島津製作所製 UV-2500CP) で663[nm]の吸光度を測定して染色性を評価した。

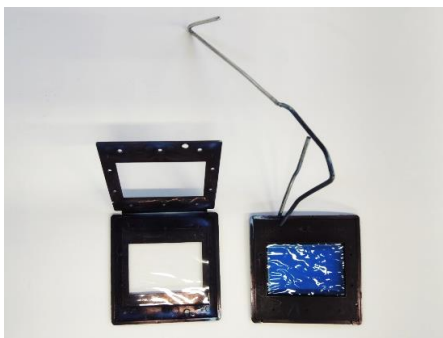


図1 フィルムの染色方法

2. 2. 化学建て

2. 2. 1. アルカリ処理葉の作製

2. 1. 1. の乾燥葉 100[g]をイオン交換水 3[L]で10分間煮沸後、煮液を捨て3[g/L]の水酸化ナトリウム水溶液 (特級 和光純薬工業(株)製) 6[L]を使用して75[°C] 10分間加熱した。煮液を捨てて葉を取り出し、ポリエステル製の布に包み、小型脱水機 (BDS-3.0SBP ビーカム(株)) で5分間脱水した。

2. 2. 2. 抽出方法

2. 2. 1. のアルカリ処理葉及び乾燥葉を用いて抽出液を作製した。10[g/L]の水酸化ナトリウム水溶液 2[L]を使用して、還元抽出液用の水溶液を作製した。4[g/L]となるようハイドロサルファイト (化学用 和光純薬工業(株)製) とアルカリ処理葉または乾燥葉を加え、90[°C]になるまで加熱後、火を止め65[°C]になるまで放冷した。ポリエステル製の布に溶液ごと移し、

残渣が飛び出ないように口を縛り、小型脱水機で5分間脱水して残渣と抽出液に分け、回収した抽出液の液量と繊維残渣に含まれるインジゴ量を測定¹⁾した。

2. 2. 3. 綿糸の染色方法

30番手双糸の綿糸 100[g]を認めにして、0.5[g/L]のスコアロール 700 (北広ケミカル(株)) 水溶液 3[L]で10分間煮沸後、流水ですすぎ、手で絞り脱水した。

各抽出液に4[g/L]となるようハイドロサルファイトを入れて加熱し、75[°C]になったところに綿糸を投入し5分間糸を回しながら染色した。染色液を手で絞り、5分間空気を含ませて酸化させ、再び75[°C]に加熱した染色液につけて攪拌しながら染色を行い、染色液を絞り5分間風乾させた。その後流水ですすぎ、脱水した後自然乾燥させた。

2. 2. 4. 測色方法

ワインダーでコーンに巻き返しを行った。コーン巻きされた綿糸に測色計を当てて分光色差計 (NF-999 日本電色工業(株)製) を使用し、光源を D65、視野を 10[°] で10回測定して平均値を算出し、L*a*b*表色系で評価を行った。

2. 2. 5. 試作品作製

2. 2. 3. の方法で染色した綿糸 200[g]と還元漂白剤 (ブライト RX-1 洛東化成工業(株)) で漂白した綿糸 200[g]及びナイロンウーリー糸を用いて、自動横編み機 (FIRST-184 (株) 島精機製作所) でマフラーの編み立てを行った。

3. 結果と考察

3. 1. 発酵建て

乾燥葉を水酸化カリウムでアルカリ処理したことにより、表4のとおり減量した。対照試料として用意した乾燥葉をイオン交換水で煮沸したものと、未処理のものとの質量も示す。

スクモと共に発酵建てをするにあたって、加えるインジゴ量が等量となるように、減量後のアルカリ処理葉 5[g]に対応する対照試料量を加え、経過日数毎の染色性を測定した。横軸に経過日数、縦軸にフィルムの吸光度を取ったグラフを図2に示す。また、経過日数毎に染色したフィルムを図3に示す。

表4 アルカリ処理後の質量と染色液への投入量

乾燥葉[g]	加工条件	加工後質量[g]	投入量[g]
20.0	KOH処理	8.2	5.0
20.0	煮沸のみ	14.8	9.1
20.0	未処理	20.0	11.0

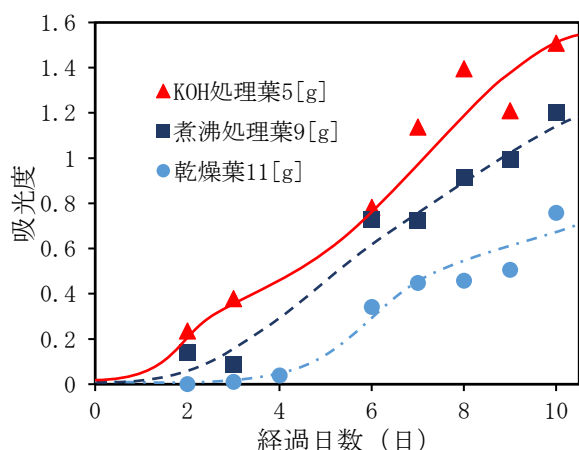


図2 発酵建てにおける経過日数毎のフィルムの吸光度

発酵建て経過日数	2日	6日	8日	15日	21日
スクモ 20[g]+ KOH 処理葉 5[g]					
スクモ 20[g]+ 煮沸処理葉 9[g]					

図3 経過日数毎に各染色液で染めたフィルム

図2からスクモに乾燥葉を加えるよりも、乾燥葉を水酸化カリウムでアルカリ処理してから加えた方が、染色性が高くなった。発酵建てでは、染色液内が pH10～12 の環境で、還元菌類が水に不溶であるインジゴを水溶性であるロイコ型のインジゴに還元することでセロファンフィルム等の被染色物を染色することができるようになる。アルカリ処理をした葉では、①インジゴ以外の不純物量が減少していること、②葉の組織が分解されるためインジゴが溶出しやすくなること、③内部に水酸化カリウムが残留しているため pH が高くなることといった特徴が考えられる。①により余分な乾燥葉由来の繊維等が減少し、より多くのインジゴが綿糸に吸着することと、②により葉の内部からインジゴがより溶出しやすくなることが期待できるため、結果として乾燥葉よりも染色性が向上したと考えられる。また、③によって、処理葉付近の液性が pH10～12 の環境に保たれやすくなったと考えられる。

3. 2. 化学建て

2. 2. 2. の抽出方法により、抽出液 2[L] と繊維残渣に分けることができた。また、抽出後の繊維残渣に含まれるインジゴ量を測定すると、原料の乾燥葉に含まれるインジゴ量を 100[%] としたとき、水酸化ナトリウム処理後の繊維残渣に含まれるインジゴ量は 12[%] であった。

染色してコーンに巻き返した綿糸を図4に、綿糸を

測色計で測定した結果を表5に示す。また、2. 2. 5. で試作したマフラーを図5に示す。



図4 化学建てにより染色した綿糸

表5 化学建てにより染色した綿糸の測色結果

名前	L*	a*	b*	
A NaOH 処理葉	49.8	-6.9	-16.0	
B 乾燥葉	56.9	-7.1	-12.8	
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	$\Delta E^*(ab)$
A-B 差分	-7.1	0.2	-3.2	7.8



図5 染色した綿糸を用いた試作品 (マフラー)

表5において、アルカリ処理を行ってから抽出した染色液で染色した綿糸は、明度が下がり b* が負の値となり青みが強くなったことから、青色が濃く染色されたことが確認できた。

化学建てにおいても、葉の組織内部に存在するインジゴを還元剤によりロイコ型のインジゴに還元させ、溶出させられるかが重要となる。水酸化ナトリウムで処理したことで葉の組織が分解され、乾燥葉に含まれるインジゴの8割以上を抽出液として回収することができ、未処理の乾燥葉と比較して濃色に染められたと考えられる。加えて本工程では、粉碎機等の前処理を行わずに実施できるため、企業が内製化するにあたって有利な方法であると考えられる。

また、染色した綿糸を用いて自動横編み機でマフラーの編み立てを行ったが、糸切れや夾雑物の付着は見られず、生産性や製品製造時に問題ない品質であるこ

とが確認できた。

4. 結言

タデ藍の乾燥葉を原料とした藍染め染料の製造方法として、乾燥葉にアルカリ処理を行い、発酵建てと化学建てで染色性を評価した。その結果、アルカリ処理をすることで、発酵建てと化学建ての両方で染色性の向上がみられた。

参考文献

- 1) 中島孝明,伊藤哲司.天然藍を原料とした染料の製造方法.令和元年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, p. 45-48.
- 2) 伊藤哲司,尾形直秀.微生物発酵による藍染め技術の開発.平成29年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, p. 72-74.