

ドラゴンフルーツの果皮を用いた絹布（シルク）の染色

錦織寿*・中馬裕香**・中野聖子***・瀬戸房子****

(2013年10月22日 受理)

Study on dyeing method of silk fabrics using pericarp of Dragonfruit

NISHIKORI Hisashi, TYUUMAN Yuka, NAKANO Syouko, SETO Fusako

要約

近年、ドラゴンフルーツに含まれる成分について研究が進められており、色の異なる各品種の利用法についての報告が行われている。しかし、ドラゴンフルーツに含まれるベタレイン類は4大色素の一つとして重要な植物色素であるものが、他の色素に比べて生合成経路などの研究があまり進んでいない。そのためか、ドラゴンフルーツの色素を利用した繊維類の染色法の開発についてはほとんど報告されていない。

本研究では赤紫色の果実をもつドラゴンフルーツ（レッドピタヤ）を用い、絹布（シルク）の染色の検討を行った。検討の結果、メタノールと水の混合溶媒を用いて得られた色素抽出液に、酸を添加し、温度を調節することでシルクを橙色および黄色にすることができた。

キーワード：ドラゴンフルーツ、ベタレイン、絹布、酢酸

* 鹿児島大学教育学部 准教授

** 西之表市立榕城小学校 教諭

*** 始良市立帖佐中学校 教諭

**** 鹿児島大学教育学部 教授

はじめに

ドラゴンフルーツ（ピタヤ）は中南米原産のサンカクサポテンの果実であり、日本には約20年前に導入された。日本国内では沖縄県で盛んに生産されており、国内産の約9割を占めている。近年、鹿児島県の奄美地方でも栽培が行われ始め、県内でもデザート等として目にするものが多くなってきた。赤色や黄色など鮮やかな色彩を持つ品種もあり、高い抗酸化作用を示すことから食用において多彩な利用が試みられている。一方、鹿児島県の奄美地方では古くから大島紬と呼ばれる絹織物が生産されており、生糸の染色の研究が行われている。しかしながら、ドラゴンフルーツの鮮やかな色素を絹布の染色に用いられた報告はない。また、利用されているのは果実の部分のみであり、果皮部分を有効活用するための方法の開発が望まれている。

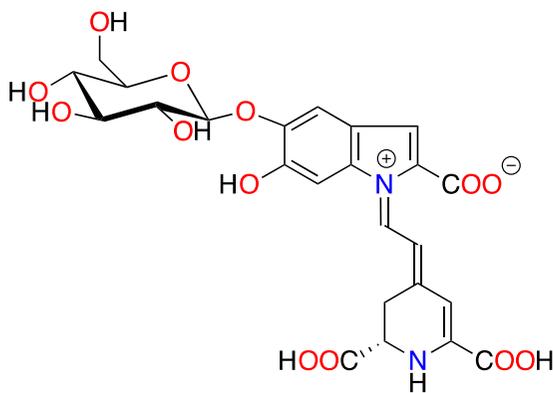


ドラゴンフルーツ(レッドピタヤ)

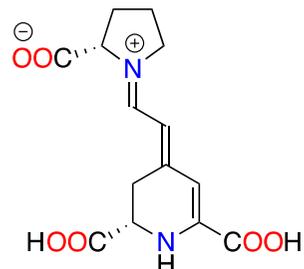


大島紬

ドラゴンフルーツに含まれる代表的な色素はベタレイン類であるが、色と構造から赤紫色のベタシアニン類と黄色のベタキサンチン類の二系統の色素が存在する。ベタシアニン類は糖類と結合することで高い安定性と親水性を得て、細胞中の液胞に存在している。一方、ベタキサンチン類は、ベタレイン類の糖と結合しているアミノ酸部分が入れ替わった構造をしており、ベタレイン類と比べると親水性は低下している。植物中では、これら二種類の色素が混在することで、赤や橙色、黄色等の色彩を発現している。



ベタシアニン類(赤色)



ベタキサンチン類(黄色)

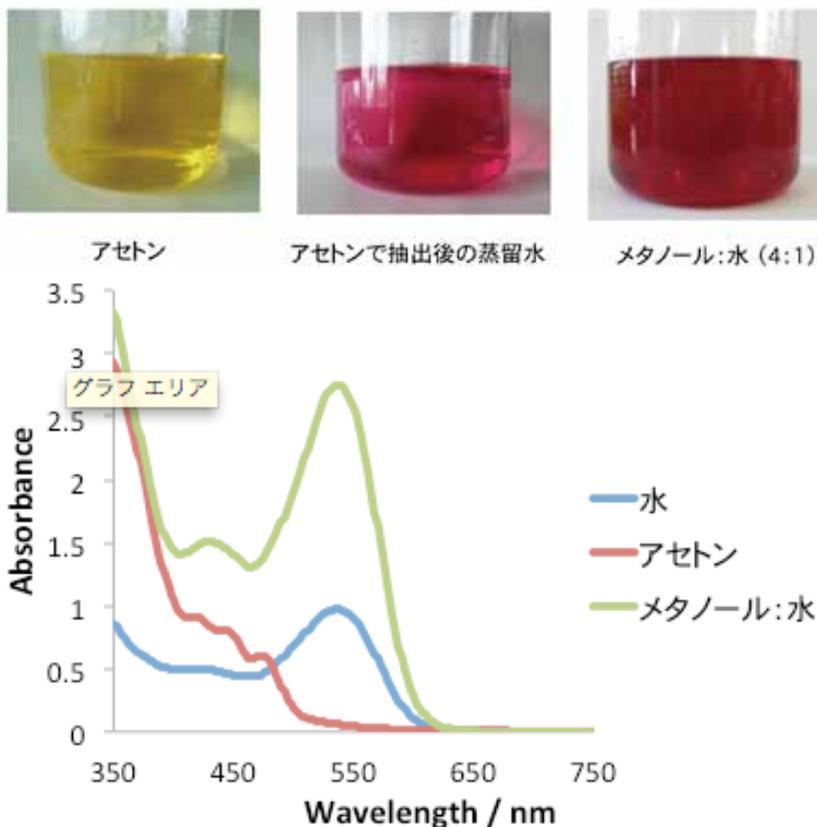
ベタレイン類の構造式

当研究室では、ドラゴンフルーツの果皮から得られる抽出液を用いて、羊毛布の染色の検討を行ってきた。色素溶液の抽出条件の検討と染色方法の検討を行った結果、アセトン溶媒と水の組み合わせで黄色と赤色の二種類の色素溶液を得る条件を見いだした。また、酒石酸水素カリウムを媒染剤に用いることで、羊毛布を赤紫色に染めることができることを見いだしている。今回、これらの検討で得られた知見をもとに、染色法の効率化と絹布の染色の検討を行った。

結果と考察

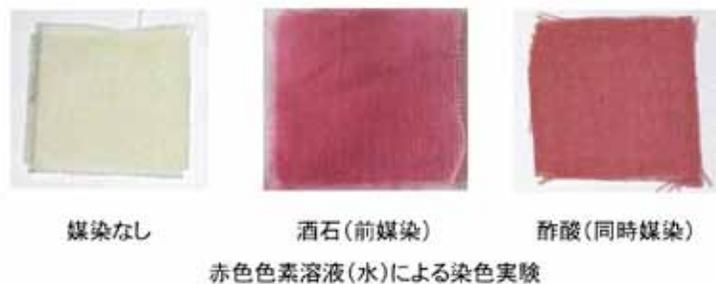
1. ドラゴンフルーツ果皮からの色素抽出

色素溶液の準備は、これまでの検討と同様の方法を用い、ドラゴンフルーツ (レッドピタヤ) の果皮50gをミキサーで砕いた後、抽出溶媒200mlに浸して24時間放置後、吸引濾過により色素溶液を得た。まずアセトンを用いて黄色の色素溶液を得た後、残渣に水を加えて赤色の色素溶液を得た。また、今回の検討では色素を単一の溶媒でより多く得られるよう、メタノールと水の4:1の混合溶媒を用いて色素溶液を調整した。メタノールと水の混合溶媒を用いて調整した色素溶液は、紫外可視吸収スペクトルの測定からも抽出できた色素量が多いことが示唆された。赤色のベタシアニン類と黄色のベタキサンチン類がともに溶解しているらしく、溶液の色も蒸留水で抽出したものよりも濃い赤色を呈している。



2. ドラゴンフルーツ（レッドピタヤ）の果皮から得られた色素溶液による絹布の染色

これまでの検討から、ドラゴンフルーツの果皮から得られた色素溶液を用いた染色には、アセトンで一度抽出を行った後の残渣に水を加えて抽出した赤色の色素溶液を用い、媒染処理として酒石（酒石酸水素カリウム）を用いて羊毛布（ウール）の前媒染処理を行うと、鮮やかな赤色に染まることが明らかになっている。また、酒石で媒染処理を行っても、黄色のアセトンで抽出した色素溶液では染色は行えていなかった。しかし、酒石を媒染剤に用いることで染色は行えるようになったが、酒石の水への溶解度は低いため結晶が繊維に付着するという問題点があった。そこで、酒石の代わりとなる媒染剤の検討を、羊毛布を用いて行った。その結果、酢酸を色素溶液に添加する同時媒染の手法で、酒石を用いたときと同様に鮮やかに染めることが明らかになった。また、酒石を用いた前媒染処理では染色することができていなかったアセトン抽出に用いた黄色の色素溶液を用いた染色も、酢酸を用いることで可能となった。



これまで、媒染剤の検討としては金属イオンを含むものを中心に行っており、その役割は金属イオンを介して繊維とベタレイン色素が結びついていると考えていた。ここで酒石について考えると、2価の有機酸である酒石酸と水酸化カリウムの1対1の塩であり、カルボキシル基が一つ残っているため弱酸性を示す。これらのことから、ベタレイン類を繊維の染色に用いる際は、液性を酸性にすることが重要な要素であることが示唆された。

これらの知見を用いて絹布に染色の検討を行った。絹布と羊毛布を比較すると、同じ動物性の繊維ではあるが、成分に大きな違いがある。絹布の主成分はフィブロインと呼ばれるタンパク質

であり、構成するアミノ酸はグリシン、アラニン、セリン、チロシンで全体の90%以上を占めている。一方、羊毛布の主成分はケラチンとよばれるタンパク質で19種類からなるアミノ酸により構成されており、その比率に大きな偏りはない。このようなアミノ酸の構成比率の違いから羊毛布の方が相性の良い染料と適合する確率が高く、一般的には染まりやすいと言われている。

始めに、金属イオンを含む媒染剤を用い、前媒染処理を行った絹布を用いて染色の検討を行った。羊毛布の場合、鮮やかな赤色に染まっていたアセトンで抽出した後の残渣に水を加えて得た赤色の色素溶液を用いて染色行ったところ、いずれの条件でも全く染色できなかった。一方、アセトンで抽出して得られた黄色の色素溶液を用いると、塩化アルミニウムを媒染剤に用いた時、若干ながら黄色に染色することができた。以下に、前媒染処理による染色実験の手順を示す。

【染色方法：前媒染処理を用いた場合】

- ① 3cm四方に切り取った絹布を媒染液に24時間浸した。
(媒染液は蒸留水100mlに対して、溶解度の低い酒石は1g、溶解度の高いその他の媒染剤は5gを加えて調製した。)
- ② 羊毛布を媒染液から取り出して軽く水洗いした後、シャーレに入れた色素溶液30mlに浸し暗所で24時間静置した。
- ③ 色素溶液から絹布を取り出し、蒸留水でよく洗い、風乾させた。



次に、羊毛布の検討で得られた弱酸を用いる同時媒染処理による絹布の染色を行った。媒染剤として加える弱酸性物質には、酢酸、アスコルビン酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸を用いた。その結果、前媒染処理ではほとんど染まっていなかった赤色の色素溶液を用いる条件で、不均一ながらも染まることが確認された。ここで興味深いことに、赤色の色素溶液を用いているにもかかわらず絹布は黄色から橙色に染まっていた。このことから、絹布の主成分であるフィブロインは黄色の色素と相性が良いことを意味していると考えられた。以下に同時媒染処理による染色実験の手順を示す。

【染色方法：同時媒染処理を用いた場合】

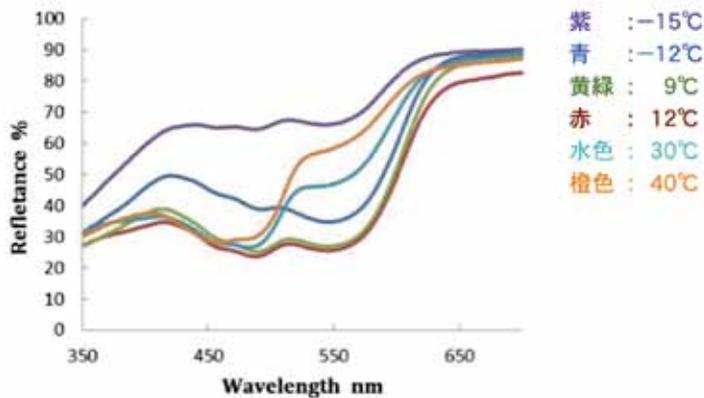
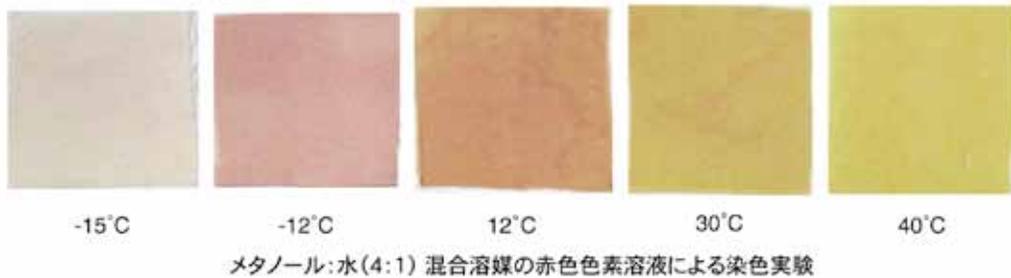
- ① 色素溶液30mlをシャーレに入れた後、酢酸1mlを加えよくかき混ぜる。
- ② 3cm四方に切り取った絹布を酢酸の入った色素溶液に浸し、暗所で24時間整地した。
- ③ 色素溶液から絹布を取り出し、蒸留水でよく漱いだ後、風乾させた。



これまでの検討から、絹布でも染色することが可能であることは明らかにできたが、羊毛布に比べ着色の度合いが低く鮮やかには染められていない。絹布が羊毛布に比べてベタレイン類との親和性が低いことが考えられた。そこで、色素の抽出能力としてはアセトンや水より高いが、人体への影響を考慮して使用して来なかったメタノールを抽出溶媒として用い実験を行った。ただし、羊毛布を用いた染色実験から、メタノールのみを溶媒に用いた場合はあまり効率的には染色できなかったことから、メタノールと水の混合溶媒を用いた。

さらに、染色された布がまだら模様になり均一に染まっていなかったことから、染色時の温度

を上げることで解消されるのではないかと考え、30℃と40℃にして染色を行った。(これまで染色時の温度については、室温で24時間放置していた。実験時の日中の気温に近いのは12℃の時の条件となる。) これらの検討により、染色時の温度が変わると高い温度の方から低い温度になるに従い、黄色から橙色になることが分かった。更に、冷凍庫を用いて -12℃及び -15℃で実験を行ったところ、-12℃では桃色に染まり、-15℃ではほとんど染まらなかった。



温度効果実験で得られた絹布の反射率測定を行ったところ、図○の様な結果が得られた。橙色に染まっている温度では550nm付近と450~480付近にピークがあることから、赤色のベタシアニン類と黄色のベタキササンチン類の両方が繊維に付着していると考えられる。温度が30℃及び40℃の条件では、550nm付近の反射率が大幅に大きくなっていることから赤色の色素の付着が減少していることが示唆される。また、0℃以下の条件では、いずれの色素も付着できなくなることが示唆された。

以前の実験結果から、赤色のベタシアニン類の色素溶液を60℃以上に加熱すると黄色に変化することが確認されている。今回の実験は以前の例ほど高温ではないが、室温よりは高い温度条件下で24時間と長時間放置していることから、ベタシアニン類の糖部分が加水分解を起こして色が変化している可能性が示唆された。また、-12℃のとき相対的にベタシアニン類が多く付着しているのは、糖を構造に含んでいるため水素結合等の相互作用の能力がベタキササンチン類よりも高いためと考えられる。

まとめ

今回の検討では、同時媒染の方法を用いることで、ドラゴンフルーツ（レッドピタヤ）の果皮から抽出した色素溶液を使って絹布が染色可能であることが明らかとなった。また、色素溶液にはメタノールと水の混合溶媒を用いると効果的に染色できることが分かった。特に、温度効果の実験では、温度をコントロールすることで色素の付着度合いがことなり、染色布の色合いを調節できる可能性も示唆された。

今後は、温度効果について更に詳細な実験を行い、絹布と色素の親和性についての規則性を明らかにするとともに、染色布の日光堅牢度や、洗剤耐性とうの試験を行う。また、ドラゴンフルーツは日本国内では沖縄・鹿児島・宮崎でしか生産されていない地域特有の農産物であり、地域に密着した理科及び生活科教材として有望であることから、授業や体験学習棟で利用できるように、染色実験のスケールアップと実験手順の短時間化についての検討を行う。

謝辞

本研究において使用したドラゴンフルーツ（レッドピタヤ）の果皮は藤絹織物株式会社から提供していただきました。藤絹織物株式会社に謝意を表します。

参考文献

- 1) 磯辺稔, 家長和治, 市川善康, 今井邦雄, 鈴木喜隆, 中塚進一, 中村英士 フィーザー・ウィリアムソン有機化学実験原書 8版 丸善 2000.
- 2) Herbach K. M.; Maier C. Eur. Food Res. Technol. 2007, 224(5), 649-658.
- 3) Wybraniec S.; Mizrahi Y. J. Agric. Food Chem., 2005, 53(17) 6704-6712.
- 4) 広瀬直人, 前田剛希 九州沖縄農業研究成果情報 2006, 21号 505-506.
- 5) Nazaruiddin R.; Norazelina S. M.I.; Norziah M. H. Malays. Appl. Biol. 2011, 40(1), 19-23.
- 6) Zhuang Y.; Zhang Y.; Sun L. Int. J. Food. Sci. Technol. 2012, 47(6), 1279-1285.
- 7) Hor S. Y.; Ahmad M.; Farsi E. Regul. Toxicol. Pharmacol. 2012, 63(1), 106-114.
- 8) Yang C. P. Anhui Nongye. Kexue. 2010, 38(1), 347-349.
- 9) 大城あゆみ, 安田みどり, 中多啓子, 尊田民喜, 柘植圭介 日本農芸化学会大会講演要旨集 2011 195.
- 10) 橋爪佐依, 米本仁巳, 田之上大, 水野雅史, 角田万里子 園芸学研究別冊 2008, 7(1), 435.
- 11) 作田正明, 足立泰二, 野田尚信, 寺本進 植物色素研究法 大阪公立大学共同出版会 (OMUP) 2004, 85-104.
- 12) 錦織寿, 田中健一, 佛淵のぞみ, 瀬戸房子 鹿児島大学教育学部研究紀要 (自然科学編) 2013, 64, 17-23.