

## ドラゴンフルーツの果皮を用いた絹布の染色 (3) 添加剤の影響について

錦 織 寿\* ・ 瀬 口 公 美\*\* ・ 瀬 戸 房 子\*\*\*

(2016年10月25日 受理)

### Development study of the dyeing method of silk fabrics using pericarp of Dragonfruit: Effect of the additive

NISHIKORI Hisashi, SEGUCHI Kumi, SETO Fusako

#### 要約

ドラゴンフルーツに含まれる色素のベタレインは植物の色の発現に関わる重要な色素の一つであり、大きく別けて赤紫色のベタシアニンと黄色のベタキササンチンに分けられる。これまで、ドラゴンフルーツの果皮から得られる抽出液を用いて繊維類の染色の検討を行ってきたが、この二種類の色素は発現する色の違いだけでなく、染色温度や染色時間による影響の受け方も大きく違う事が分かってきた。一方、染色した繊維は一定時間経過後に退色することが分かり、染色布の退色の抑制が課題であった。

本研究では、より実用的な染色法の開発を目的として、これまで用いてきた添加剤の効果について再検討を行なった。その結果、クエン酸を添加剤に用いる事で退色の抑制に効果が見られた。また、染色時間や染色温度の違いにも大きな影響を受けておらず、安定した染色法の開発に向けて興味深い知見が得られた。

キーワード：ドラゴンフルーツ，絹布，ベタレイン，クエン酸

\* 鹿児島大学教育学系 准教授

\*\* 鹿児島県曾於市立末吉中学校 教諭

\*\*\* 鹿児島大学教育学系 教授

はじめに

ドラゴンフルーツ（ピタヤ）は中南米原産の三角サボテンの一種であり、亜熱帯地域で広く栽培されている植物である。日本国内の栽培地域は、沖縄県と鹿児島県の島嶼地域がほとんどであったが、2013年における調査では千葉県が生産比率で約3%となって初めて沖縄・鹿児島以外の県が新たに含まれており、特徴的な外見とともに栄養成分に健康効果が期待される近年注目されつつある果実である。ドラゴンフルーツの鮮やかな色彩を発現している色素はベタレインであり、配糖体であり親水性のベタシアニン（赤紫色）と、糖は結合していないベタキササンチン（黄色）の二種類が存在する。これら二種類の色素の組合せにより赤色から黄色まで様々な色合いを示し、ドラゴンフルーツだけでも色の異なる種がいくつか確認されている。その中で特に鮮やかな色彩を持つのが赤い果皮と濃赤色の果実を持つレッドピタヤであり、様々な食品の着色に用いられている。

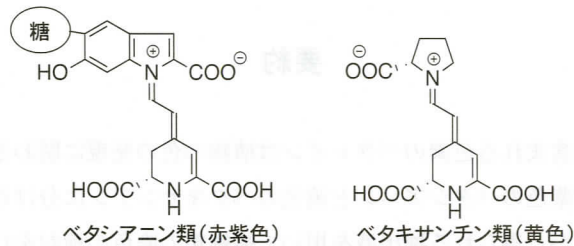


図1 ベタレインの構造式

当研究室では、これまでドラゴンフルーツ（レッドピタヤ）の果皮から得られる抽出液を用いて、繊維類の染色の検討を行ってきた。これまでの検討から、アセトンを溶媒に用いた抽出と、アセトン抽出後のドラゴンフルーツの残渣に蒸留水を加えた抽出の連続操作により、親水性で赤色のベタシアニンと黄色のベタキササンチンのそれぞれが溶解した抽出液を取り分けられる事が分かっている。また、メタノールと水の混合溶媒を用いて抽出することで効率的な抽出が行うことができ、染色にも良い影響を与える事が分かった。繊維類の染色については、羊毛布や絹布などタンパク質が主成分である動物性繊維には、それぞれの抽出溶液を用いることで赤紫色や黄色に染められることが分かった。特に興味深い事に、絹布の染色実験においてはベタレインを構成する二種類の色素が染色温度に大きく影響を受け、ベタシアニンを多く含む赤色の溶液を用いて染色を行なう場合は10℃の時が、またベタキササンチンを多く含む黄色の溶液を用いて染色を行なう場合は30℃の時が最適な条件である事が分かった。一方、染色布の耐久性については、紫外線の照射により退色が進むなど日光堅牢度にも重大な影響を与える天然色素によく見られる課題が残されていた。そこで、これまででは効率的な染色操作という観点から液体の弱酸である酢酸が最も効果的な添加剤と考えてきたが、染色温度や染色時間の検討で得られた知見をもとに再び検討を行った。

## 結果と考察

### 1. ベタレインの抽出における添加剤の効果

絹布の染色においては色素の抽出時間が染色に影響を与えることが分かっている。赤紫色に染まる条件で、メタノールと水の1:1の混合溶媒を用いて抽出を行い、染色に1日かけた条件では染色結果に顕著な違いが見られた。原因としては、混合溶媒に抽出されたベタレインが少しずつ加水分解を受けて分解していることが示唆された。また、染色時間が長い方がより赤紫色に染まっており、染色中に色素が分解している様子が見られなかったことから、媒染剤として添加している酢酸が分解を抑えているのではないかと考え、ドラゴンフルーツの果皮から色素を抽出する際、溶媒に予め酢酸を添加するとどの様な影響がでるか検討を行った。

これまでの絹布の染色条件では、抽出液30mLに対して酢酸1mLを加えている。そこで、メタノールと水の1:1の混合溶媒200mLに対して酢酸6.7mLを加えて抽出を行なった。抽出時間を1時間として抽出を行なったところ、図2に示す様に吸光度は約2.7と酢酸を加えていない条件とほぼ同じ結果が得られた。

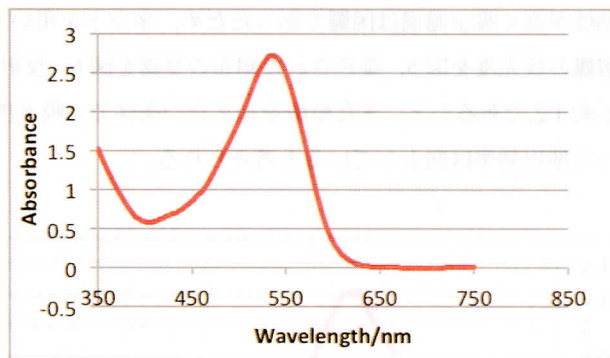


図2 メタノール：水 = 1：1 抽出溶液の吸光度

そこで、得られた抽出液を用いて、混合溶媒を用いた染色で最も良い結果が得られている10°Cの条件で絹布の染色を行なった。染色された絹布の写真を図3、反射率を図4に示す。染色時間が長いほど赤紫色に染まっており、酢酸を染色する際に加えた場合と同様の傾向が見られた。一方、染色布の反射率は約40%であり、酢酸を後で加えた場合の反射率約20%に比べると高い値が得られた。



図3 染色された絹布 (左から染色時間は30m, 1h, 2, 24h)

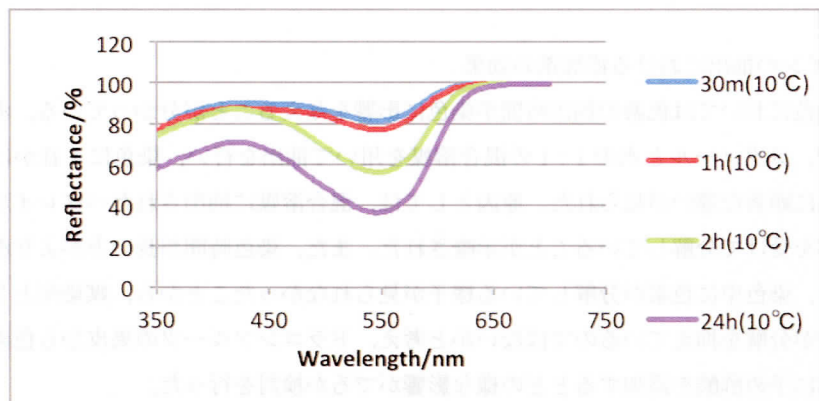


図4 染色布の反射率

次に、蒸留水を用いる染色について、酢酸の添加効果の検討を行った。これまで、蒸留水で5分間抽出する前にアセトンで抽出しており、その時間が長いと染色に悪影響を与えていたことから、アセトンでの抽出を行わず、蒸留水 200mL に対して酢酸 6.7mL を加えた溶液で5分間抽出を行なった。抽出液の粘性が高く吸引濾過は困難であったため、ネットを用いて固形物を除去して抽出液を得た。抽出溶媒の吸光度を図5、染色された絹布の写真を図6、反射率を図7に示す。

抽出溶媒の吸光度が約1.2であること、また酢酸を加えない条件での吸光度は約0.75であることから添加効果によって抽出効率は向上していると考えられる。

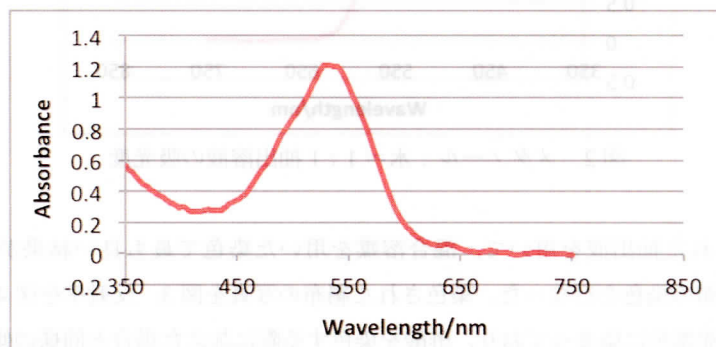


図5 水抽出溶液の吸光度

一方、染色布の状況は、最もよく染まった条件でも反射率は約40%とメタノールと水の混合溶媒を用いた時と同程度であり、染色の効率が向上したとまでは言えない。しかし、酢酸を添加しない条件と比べると、染色時間や染色温度の違いにより染色結果にあまり差が出ていない。これらの理由としては、酢酸を早い段階で添加したことで、ベタレインが溶媒中で安定化を受け、分解の速度が抑えられていることが考えられる。一方、安定化の効果は溶媒中に色素がとどまる



ことを促し、染色布の反射率としては以前の結果を越えることができなかつたと考えている。

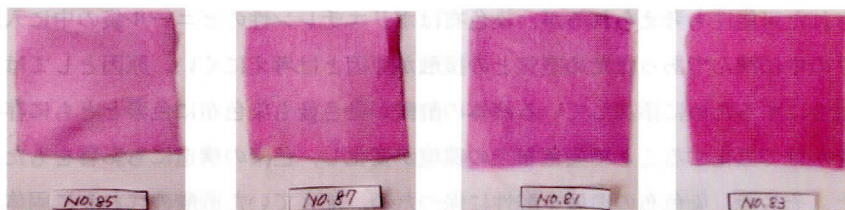


図6 染色された絹布 (左から染色時間は 30m, 1h, 2, 24h)

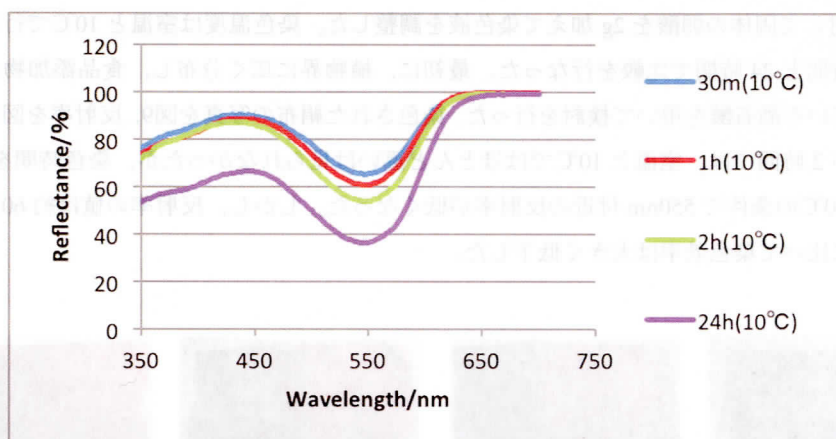


図7 染色布の反射率

## 2. 添加剤の検討

これまで添加剤としては主に酢酸を用いて染色の検討を行ってきた。その理由は、以前行なった羊毛布を用いる染色の検討において、媒染効果を期待してカリウムミョウバンや酒石酸水素カリウムなどの金属塩を用いてきたが、最終的には染色に用いる抽出液の液性を弱酸性に保つことが効果的であり、混合効率なども考慮して液体の弱酸である酢酸を用いてきた。酢酸の添加を基本条件として様々な検討を行い、染色温度や染色時間について興味深い結果が得られていたが、染色布の耐久性については大きな課題が残されていた。

羊毛布の日光堅牢度実験において日光にたいする脆弱性が見られた際、紫外線の照射による染色布の影響を確かめる実験を行なったところ、254nmの紫外線によって明らかな退色が確認された。そこで、

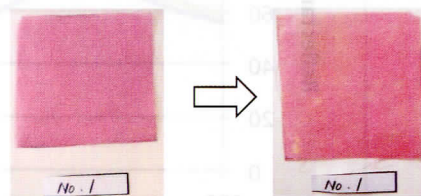


図8 染色布 (絹布) の退色

紫外線への暴露がなければ退色等の劣化は起らないと考えていたが、保存していた染色布を確認したところ一ヶ月程度で退色が進み、図8の様に全体的に薄くなり部分的に黄色になっているこ

とが確認された。退色の原因としては、紫外線の他に空気中の酸素と反応して色素の二重結合部分に参加された可能性も考えられるが、染色布はポリエチレン性のビニール袋の中に入れ、ファイルブックの中に挟んであったため空気との接触が原因とは考えにくい。原因としては、抽出液の液性を酸性にするために添加している液体の酢酸が染色後も染色布に色素とともに存在しており、時間をかけて気化することで染色布上の環境が変化し、色素の構造にも影響をもたらしたと考えられた。そこで、染色布の環境を酸性に保つため、加えていた酢酸の代わりに固体の弱酸を加え検討を行った。

溶媒はこれまで最もよく赤紫色に染まったメタノールと水の1対1の混合溶媒を用い、抽出液200mLに対して固体の弱酸を2g加えて染色液を調整した。染色温度は室温と10°Cで行い、染色時間は2時間と24時間で比較を行なった。最初に、植物界に広く分布し、食品添加物などへも利用されている酒石酸を用いて検討を行った。染色された絹布の写真を図9、反射率を図10に示す。染色時間が2時間では、室温と10°Cではほとんど違いは見られなかったが、染色時間を24時間にすると10°Cの条件で550nm付近の反射率が低くなった。しかし、反射率の値は約60%と酢酸の添加時に比べて染色効率は大きく低下した。

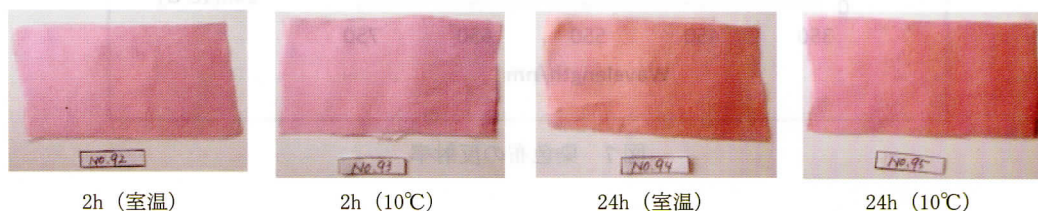


図9 染色布 (酒石酸)

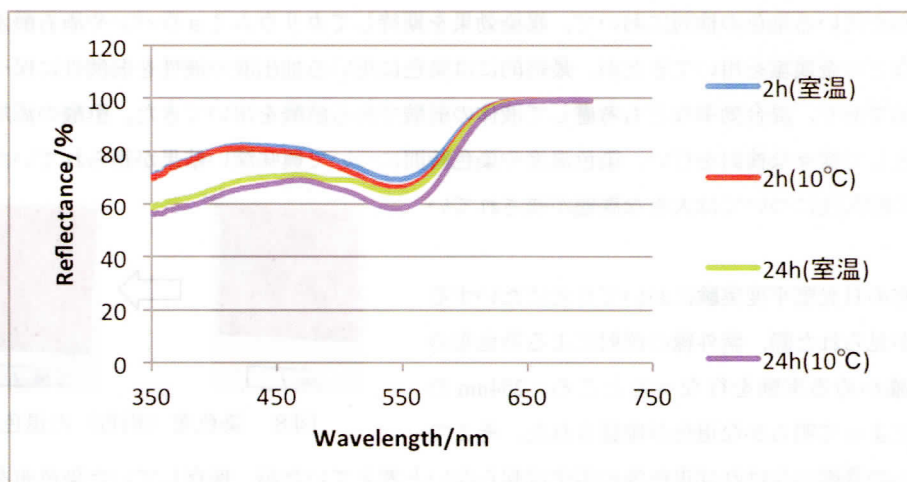


図10 染色布の反射率 (酒石酸)

次に、生体内のクエン酸回路の重要な中間体であり、自然界に広く存在しているクエン酸を添加して検討を行った。染色された絹布の写真を図 11, 反射率を図 12 に示す。いずれの条件でも赤紫色に染まっていたが、10℃で染色時間を 24 時間にした時、反射率は約 30%と低くなり、酢酸を用いて最もよく染まった反射率約 20%に近い結果が得られた。また、室温でも約 40%とまづまづの結果が得られた。

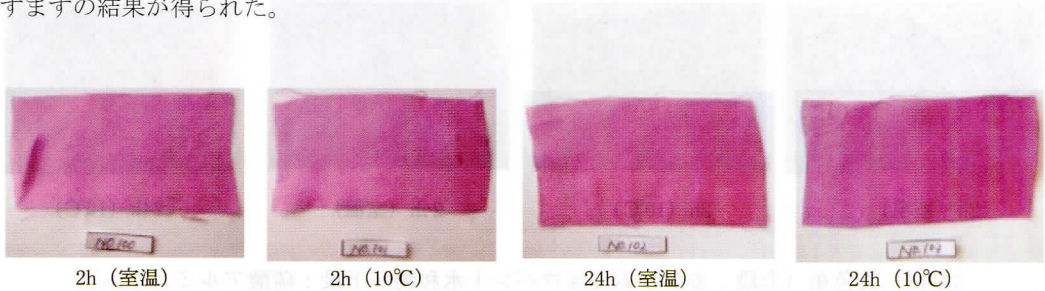


図 11 染色布 (クエン酸①)

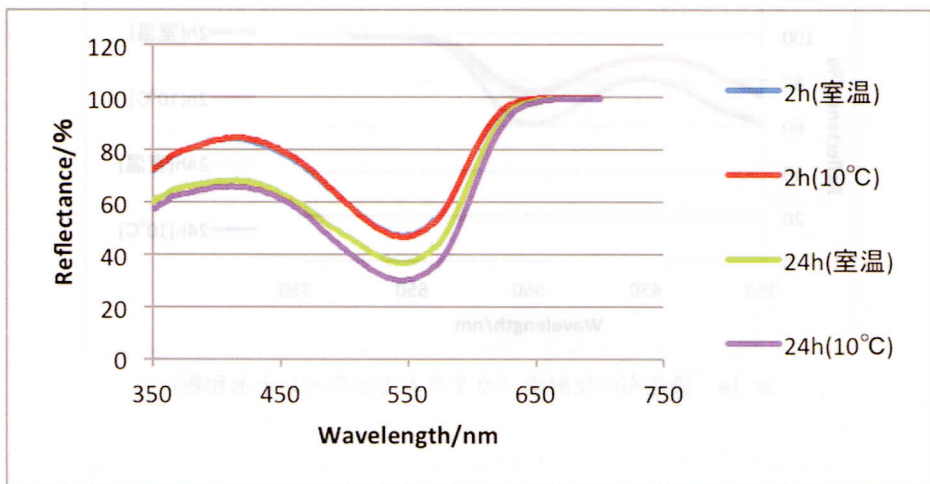


図 12 染色布の反射率 (クエン酸①)

また、羊毛布の染色で酒石酸水素化カリウム (酒石) の次に良い染色結果を示したカリウムミョウバン十水和物を用いて検討を行った。更に、カリウムミョウバンと同様に水溶液が弱酸を示し、金属イオンを有する硫酸アルミニウムを用いて検討を行った。染色された絹布の写真を図 13, 反射率をそれぞれ図 14, 図 15 に示す。金属イオンを含む添加剤として期待されたが、カリウムミョウバンを用いて 10℃で 24 時間染色したときの反射率が約 60%ともっともよい結果であり、いずれの結果もクエン酸を添加した場合に比べて高い反射率を示したことから、効果的な添加剤ではないことが分かった。



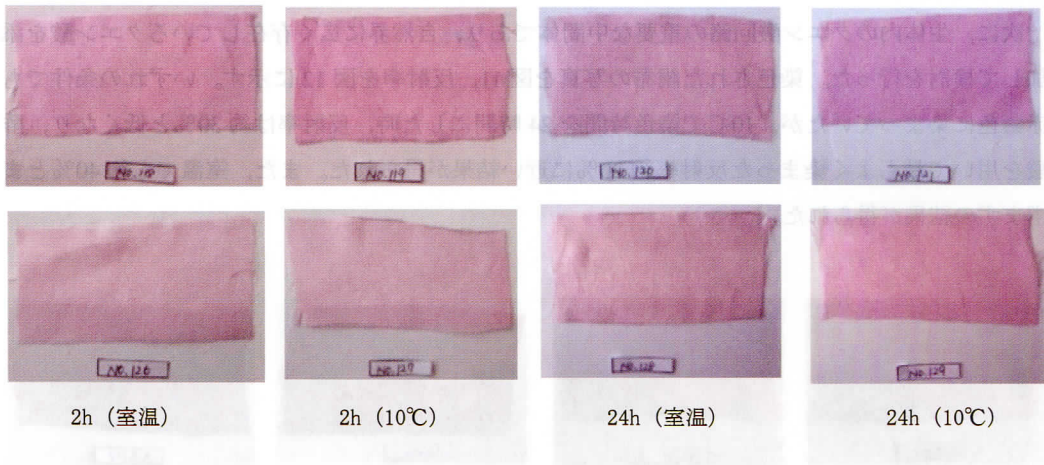


図13 染色布 (上段：カリウムミョウバン十水和物 下段：硫酸アルミニウム)

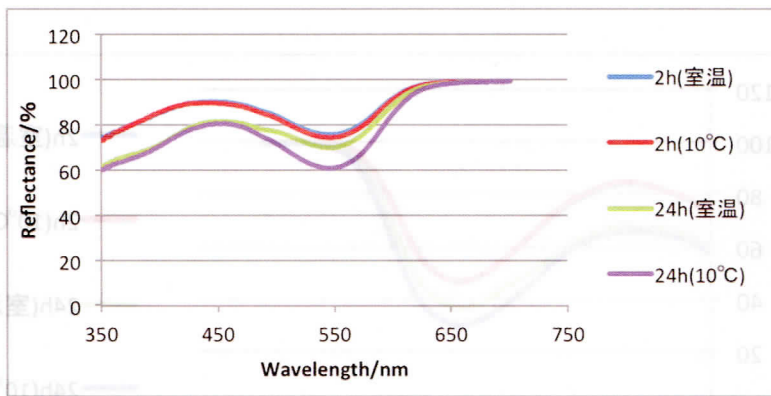


図14 染色布の反射率 (カリウムミョウバン十水和物)

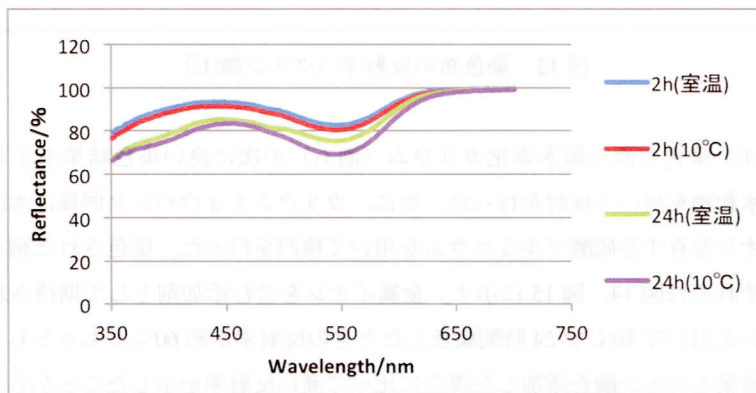


図15 染色布の反射率 (硫酸アルミニウム)



### 3. 固体の弱酸を添加剤として用い染色した絹布の経時変化

酢酸の代わりにクエン酸を用いた染色では、反射率約 30%と比較的良い結果が得られた。また、酒石酸とカリウムミョウバン十水和物を用いた場合も、反射率は約 60%と少し高めではあったものの染色された絹布は薄く赤紫色に染まっていた。そこで、これらの検討で最も良い結果を示した染色温度 10°Cで 24 時間染色を行なった染色布を用いて一ヶ月後、二ヶ月後に退色がどの程度進んでいるか反射率の測定を行なった。その結果を図 16 に示す。いずれの場合も二ヶ月経過後にほとんど反射率の変化はなく、染色直後の色が保たれていた。これらの結果から、赤紫色のベタシアニンが主に作用する染色では、添加剤として固体の弱酸を用いると染色後の退色が二ヶ月後までは抑えられることが分かった。

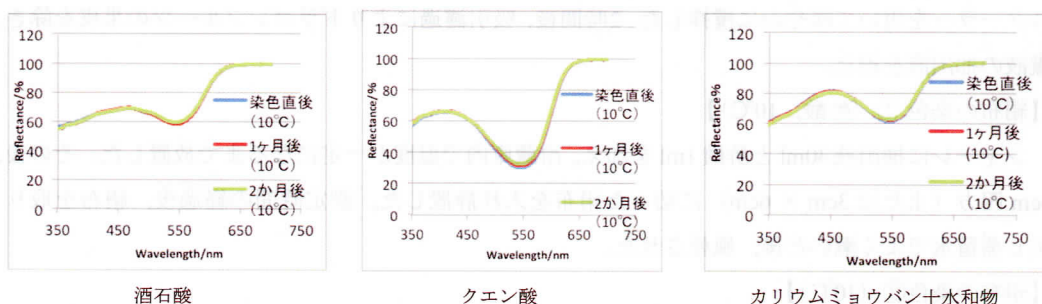


図 16 染色布の経時変化

#### まとめ

今回の検討では、抽出時に酢酸を添加することによる染色効率の向上は見られなかった。しかし、蒸留水を用いた抽出に酢酸を添加したとき抽出液の吸光度が上昇したことから、酸の添加が溶媒中での色素の安定化に寄与していることが考えられる。一方、絹布の染色においてはあまり良い影響は与えておらず、溶液中での安定化が逆に色素の繊維への移動を妨げていることが予想された。また、添加剤を液体の酢酸から固体の弱酸へ入れ替えた検討から、クエン酸を用いたとき比較的効率よく染まり、酢酸を用いた場合よりも染色布の耐久性が向上していることが分かった。更に、染色温度や染色時間の影響をあまり受けておらず、安定した染色法の確立に向けて興味深い結果が得られた。

今後は固体の弱酸について更に検討を進めるとともに、他の添加剤との組合せにより日光堅牢度の向上について検討を行い、実用性の高い染色法の確立を目指す。

#### 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。藤絹織物会社に謝意を評します。

## 実験操作

以下に代表的な実験操作手順を示す。

### 【抽出溶媒の調製 (1d)】

試料 (ドラゴンフルーツの果皮を冷凍保存したもの) 50g を電動ミキサーで細かく砕き、集気瓶に入れた。その後、アセトン 200ml を加え暗所にて静置した。24 時間後、吸引濾過によりドラゴンフルーツの果皮を除き、濾液のアセトン抽出液を得た。ドラゴンフルーツの残渣を再び集気瓶に入れ、蒸留水 200mL を加えた。5 分後、吸引ろ過を行ない濾液の水抽出液を得た。

### 【抽出溶媒の調製 (2h)】

試料 (ドラゴンフルーツの果皮を冷凍保存したもの) 50g を電動ミキサーで細かく砕き、集気瓶に入れた。その後、メタノール : 水 = 1 : 1 の混合溶媒 200ml を加え、暗所にてマグネチックスターラーを用いて緩やかに攪拌した。2 時間後、吸引濾過によりドラゴンフルーツの果皮を除き、濾液の抽出液を得た。

### 【絹布の染色 ① (酢酸, 10°C)】

シャーレに抽出液 30ml と酢酸 1ml を加え、冷蔵庫内で温度が一定になるまで放置した。その後、3cm 四方 (または 3cm × 6cm) に切った絹布を入れ静置した。設定時間の経過後、絹布を取り出し蒸留水でよく洗い、風乾させた。

### 【絹布の染色 ② (10°C)】

抽出操作後の濾液約 200mL に対してクエン酸 2g を加えよくかき混ぜた。蓋付き三角フラスコにクエン酸を溶解させた抽出液 30ml を加え、冷蔵庫内で温度が一定になるまで放置した。その後、3cm 四方 (または 3cm × 6cm) に切った絹布を入れ暗所にて静置した。設定時間の経過後、絹布を取り出し蒸留水でよく洗い、風乾させた。

## 参考文献

- 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.
- 大船泰史, 香月勲, 西郷和彦, 富岡清 監訳 ブルース有機化学概説第 2 版 化学同人 2012.
- Wybraniec S.; Mizrahi Y. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53(17) 6704-6712.
- 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.
- Hor S. Y.; Ahmad M.; Farsi E. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2012, 63(1), 106-114.
- Yang C. P. *Anhui Nongye. Kexue*, 2010, 38(1), 347-349.
- 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.
- 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.
- 木村光雄, 道明美保子 自然を染める 木魂社 2007.
- 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.
- 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.
- 錦織寿, 中馬裕香, 中野聖子, 瀬戸房子 鹿児島大学教育学部研究紀要 (自然科学編) 2014, 65, 1-8.
- 錦織寿, 川畑結花, 瀬口公美, 瀬戸房子 鹿児島大学教育学部研究紀要 (自然科学編) 2015, 66, 41-49.