

# シャリンバイ (*Raphyolepis Umbellata*) からの 染液抽出に関する研究 (I)

幡手 泰雄・宇都 一彦・上村 芳三  
赤塚 嘉寛\*・西元 研了\*  
(受理 平成元年5月31日)

## DYE EXTRACTION FROM SHARINBAI (*RAPHYOLEPIS UMBELLATA*) I —EQUILIBRIUM AND RATE OF EXTRACTION—

Yasuo HATATE, Kazuhiko UTO, Yoshimitsu UEMURA  
Yoshihiro AKATSUKA\* and Kenryou NISHIMOTO\*

“Dorozome dyeing”, a main process in Oshimatsumugi, needs a large amount of Sharinbai. Cutting down the trees over a long time results in a shortage of Sharinbai resources. For the effective use of the precious tree, Sharinbai, it is very important to investigate the extraction phenomena which are used to obtain the dye products from Sharinbai.

In the present study, foudamental experiments of Sharinbai extraction using distilled water or alkaline aqueous solutions have been carried out under various temperatures.

Extraction efficiency increased linearly with increasing temperature. The extractive amount at 100 °C was 1.5 time of that at 40 °C. Hydrogen ion concentration (pH) greatly affected the extration equilibrium of tannin from Sharinbai. A linear relation between the extractive amount and pH was observed. Amounts extracted with NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solutions were, respectively, around 4 and 6 times as large as those extracted with distilled water.

Extraction rates from the surface of a cylindrical wood sample of Sharinbai were measured to determine the diffusion coefficient of tannin in the Sharinbai wood at 100 °C. The value obtained was about 10<sup>-7</sup>cm<sup>2</sup>/s, which seems comparatively large.

### 緒 言

鹿児島県の重要な地場産業の一つに、大島紬の生産がある。十年前と比較すれば生産高は大幅減少したが、依然として奄美大島では最基幹産業であり、伝統工芸品のより高級化や製造工程の省力化を指向した技術革新が行われている。大島紬製造工程中、泥染は大島紬を特徴づける「黒色」と独特の「ふうあい」を生む重要な工程である。しかしながら、泥染に必要な染液を取り出す原木であるシャリンバイ(車輪梅)が過去の長い伐採のために減少し、資源の枯渇が問題になって

きている。

本研究は、このような現状を改善するための一つの方法としてシャリンバイからのもっとも効率のよい染液抽出装置(システム)の開発を目指し、その基礎研究として始められたものである。

すなわち、シャリンバイからの染液抽出に関わる操作因子(温度、水素イオン濃度)について定量的データをを得るため、抽出平衡や速度の及ぼすそれら操作因子の影響を検討した。

### 1. 実験

1. 1装置 シャリンバイ染液抽出について、その平衡及び速度に関する2通りの実験を行った。いずれの

\*鹿児島県大島紬技術指導センター

実験においても、Fig.1に示す恒温ジャケット付ガラス製セパラブルフラスコ抽出槽（容積：約600ml、攪拌機：スクリー型2枚羽根）を使用した。

1.2 操作Ⅰ（抽出平衡実験）**試料調製** 数cmオーダーのシャリンバイ木片をカナによる削りクズ様に厚さ0.25mmの薄片とし、さらに恒温乾燥機中、105℃で1時間乾燥し、デシケーターに蓄えておき、抽出平衡実験用試料として使用に供した。

**操作** シャリンバイ試料を0.5g（または0.25g）を所定温度に設定した蒸留水（または0.1wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液等アルカリ水溶液）500ml中に、攪拌速度500rpmで素早く懸濁させた。蒸留水中で5時間、アルカリ水溶液中では6時間から10時間、そのまま攪拌を続け、抽出平衡に達せしめた。

平衡達成後、槽内の液を採取し分光光度計で370～230nmの範囲で吸光度を測定し、280nm付近のピークの吸光度からタンニン濃度（五倍子タンニン換算値）を定量した。一般にタンニンの定量はゼラチンとの結合能を測定するLöwenthal法によって行われるが、簡易な方法として吸光度からタンニン量を求めた<sup>2)</sup>。Fig.2に、各pHにつきタンニン濃度と吸光度との関係を示した。

1.3 操作Ⅱ（抽出速度実験）**試料調製** シャリンバイ木片を外径24mm、長さ24mmの円柱とし、沸騰した水中で約2時間膨潤させた。その結果、外径で1～2mm、長さで0.2～0.3mm程度膨張した木円柱が得られた。これを、径26mmの円柱孔をうがった真チュウ製容器にはめ込み、木片柱の一方の円表面のみから染液が抽出されるようにした。円柱側面と円柱孔との隙間には水中ボンドで接着し、側面からの抽出を完全に

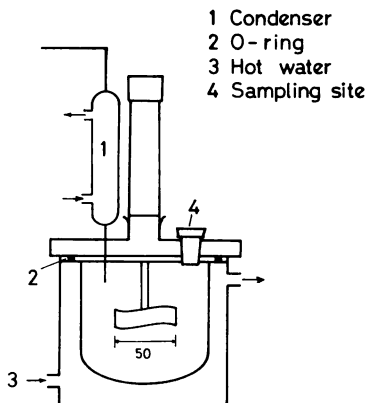


Fig. 1 Experimental apparatus.

防いだ。

**操作** 攪拌槽に蒸留水又はアルカリ水溶液600mlを入れ、100℃に加熱、保温した。上記木片柱をうめ込んだ金属円筒を攪拌槽底部に素早く設置し、攪拌速度400～500rpmの下、一定時間間隔で少量の水溶液をサンプリングし、前記と同様に分光光度法で溶液中のタンニン濃度を定量した。

## 2. 結果および考察

**抽出平衡** Fig.3に、代表的実験例について抽出液中のタンニン濃度（木片kg当りに換算）と時間との関係を示す。本図より、平衡達成時間は水では約4時間、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液では約6時間、 $\text{NaOH}$ 水溶液では約10時間である事がわかる。アルカリ濃度が高い程、平衡時間が長く、かつ木片から抽出されるタンニン濃度も大きい事は木片中の高分子量のタンニン（プロアントシアニジン）が分解され低分子量化する事や加水分解を受けている事を示唆している。いずれにしろ、本実験では、抽出平衡時間の目安を上述の時間として実験を行った。

Fig.4に、蒸留水を使用した場合の（シャリンバイ5g、蒸留水500ml）の抽出量と温度との関係を示す。本系は一種の固液系吸着平衡と考える事が出来、それにそったモデル化も可能であるが、現在木片中のタン

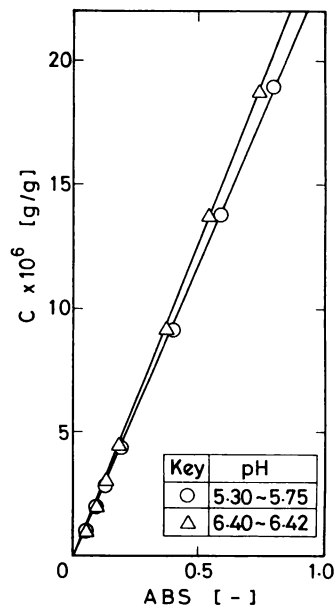


Fig. 2 Relation between tannin concentration and ABS.

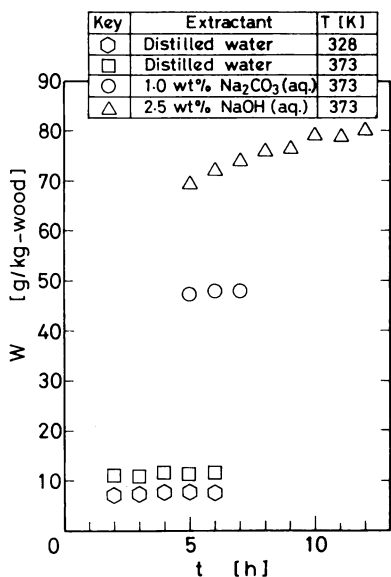


Fig. 3 Relation between W and t.

ニン濃度の定量に若干の問題を残しており、今後の課題とする。Fig. 4 から抽出されるタンニン量は温度と共に直線的に増加し、100℃の抽出量は40℃のその2倍以上になる事がわかる。これは、高温程木片中のタンニンの反応性が高くなり、プロアントシアニジンの低分子量化が生じ易くなるためと考えられる。

Fig. 5 に、溶液温度100℃、攪拌速度500rpmとした場合のアルカリ濃度と抽出されたタンニンとの関係を示す。(シャリンバイ2.5g, 溶液500ml)。本図より、抽出液が蒸留水の場合に比べて格段に抽出(溶出)タ

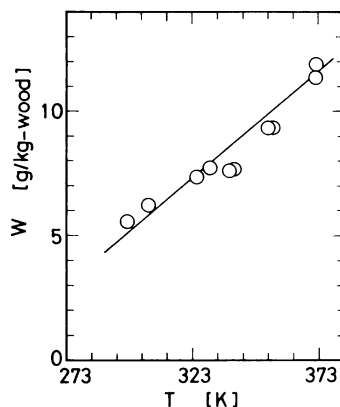


Fig. 4 Effect of temperature on W.

ンニンの量が増加する事及び使用するアルカリの種類(炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウム)でも抽出されるタンニンに差が生ずる事が分かる。本実験では蒸留水の場合と比較すると、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液で約4倍、NaOH水溶液で約6倍のタンニンが得られる事が実証された。このように、木片中のタンニンがアルカリ水溶液で多量に抽出される事は予想された事であり、今回はさらに定量的にこの事を実証したと言える。しかしながら、アルカリ性水溶液中で抽出されたタンニンが従来から行われている約0.05wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液で抽出されたものとは、絹糸を染色した時に差がある事が報告されており、両者の差が如何なる原因に基づくものであるかについて、詳細に検討する必要がある。また、現状を少しでも改善するという見地からは両者に差を生じさせない工夫を考えるべきであろう。Fig.

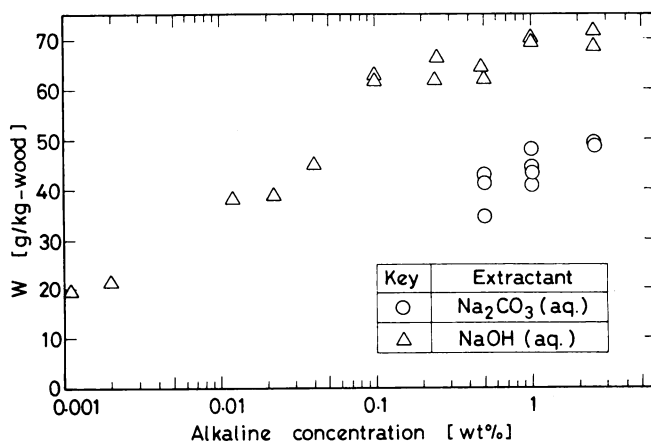


Fig. 5 Effect of alkaline concentration on W.

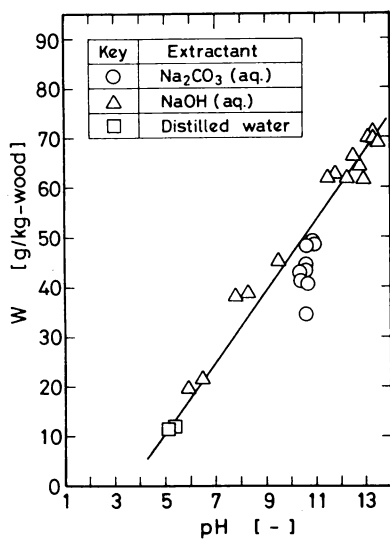


Fig. 6 Effect of pH on W.

6は抽出されたタンニン量と実験終了時のpHとの関係を示す。本図より、pHの増加と共に直線的にタンニン抽出量も増大する事が明らかであり、pHを制御する事でタンニン（混合物）抽出のみならず、そのタンニン成分を制御できる事を示唆している。この事は今後のシャリンバイ染液抽出技術の高度化によって極めて有益と考えられる。

抽出速度 本実験は、抽出装置設計のために必要なデータである木片中のタンニンの拡散係数を知る目的

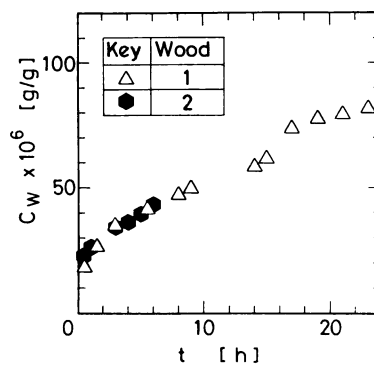
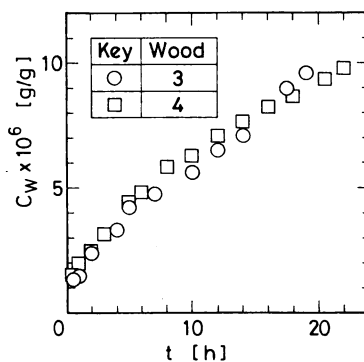
Fig. 7 Relation between  $C_w$  and  $t$  using 0.1wt% NaOH aqueous solution as extractant.Fig. 8 Relation between  $C_w$  and  $t$  using distilled water as extractant.

Table 1 Experimental conditions

Wood		1	2	3	4
Weight of wood [g]		10.1	10.6	9.3	13.2
Pretreatment condition	Temperature [°C]	95	95	95	25
	Swelling time [h]	2	1	25	48
	Volume of distilled water [cm <sup>3</sup> ]	300	300	300	68
Extracted tannin during pretreatment [g/kg-wood]		64.3	44.3	32.0	—
Diameter [mm]	before swelling	23.85	24.70	22.45	22.65
	after swelling	25.10	25.95	25.90	26.90
Length [mm]	before swelling	24.00	24.30	24.10	25.25
	after swelling	24.20	24.70	24.30	25.26
Volume of extractant [cm <sup>3</sup> ]		600	600	600	600
Temperature [°C]		100	100	100	100
Rotational rate [rpm]		400	400	400	400
pH [—]	initial	12.70	12.45	—	—
	final	12.20	12.20	—	5.62

で実施されたものである。Table 1 に 4 個の試料木片 (円柱) の前処理等の実験条件を示す。木片 1 及び 2 は抽出液として 0.1wt% NaOH aq., 木片 3 及び 4 は抽出液として蒸留水を使用した。Figs. 7 及び 8 に、それぞれ抽出液をアルカリ水溶液及び蒸留水とした場合について、抽出液中のタンニン濃度と経過時間との関係を示した。これらの実測値は以下に導出された式にしたがい、タンニンの木片中の拡散係数を知るために使用される。

抽出液相タンニン濃度式の導出 式の導出は、最も通常の拡散の式で表示されるが、さらに①抽出液相タンニン濃度は、木片中のタンニン濃度と比べて無視できる、②木片中のタンニン濃度は抽出液相 pH で決定されそれらの関係は Fig. 6 で表される、という仮定を置く。

木片 (半無限) 中でのタンニン濃度は  $C_s$  は次式で示される。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} \quad (1)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} z=0, t>0 \text{ で } C_s &= 0 \\ z>0, t=0 \text{ で } C_s &= C_{s0} \\ z=\infty, t>0 \text{ で } C_s &= C_{s0} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(1)式は(2)式の境界条件の下、次式で示される。

$$\frac{C_s}{C_{s0}} = \text{erf} \left[ \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (3)$$

$z=0$  (木片表面)での抽出速度は

$$\begin{aligned} N_s &= -D \frac{\partial C_s}{\partial z} \Big|_{z=0} \text{であらわされるので} \\ N_s &= C_{s0} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \end{aligned} \quad (4)$$

抽出液相中のタンニン濃度は  $C_w$  は A を木片の抽出液相と接している表面積とすれば、

$$C_w = A \int_0^t N_s dt / V = \frac{2C_{s0}A}{V} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t} \quad (5)$$

したがって、タンニン濃度  $C_w$  と抽出時間  $t$  の平方根との関係は直線で表示する事ができ、傾きから拡散

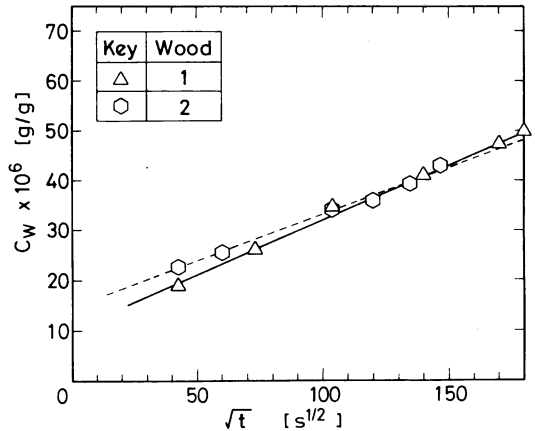


Fig. 9 Relation between  $C_w$  and  $\sqrt{t}$  using 0.1wt% NaOH aqueous solution as extractant.

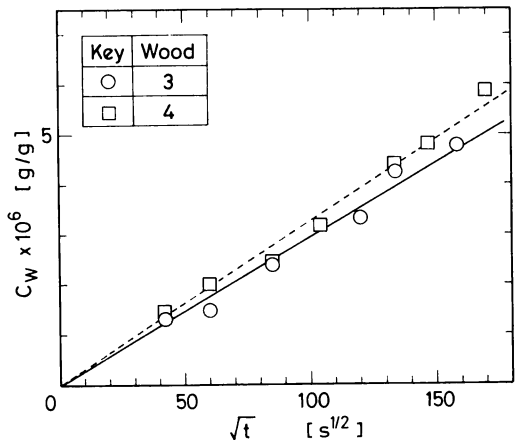


Fig. 10 Relation between  $C_w$  and  $\sqrt{t}$  using distilled water as extractant.

Table 2 Experimental results

Wood	1	2	3	4
$(2C_{s0}A/V) \cdot (D/\pi)^{1/2} [s^{-1/2}]$	$0.219 \times 10^{-6}$	$0.182 \times 10^{-6}$	$0.030 \times 10^{-6}$	$0.035 \times 10^{-6}$
V [cm <sup>3</sup> ]	600	600	600	600
A [cm <sup>2</sup> ]	4.95	4.95	4.87	5.68
$C_{s0}$ [g/g-wood]	0.063	0.063	0.012	0.012
D [cm <sup>2</sup> ]	$14.1 \times 10^{-8}$	$8.90 \times 10^{-8}$	$7.25 \times 10^{-8}$	$6.59 \times 10^{-8}$

係数Dを求める事ができる。Figs. 9及び10に、アルカリ溶液の場合及び水の場合について  $C_w$  対  $\sqrt{t}$  の関係を示した。得られた拡散係数の値を表2に示す。表よりアルカリ水溶液の場合、 $D=8\sim 14\times 10^{-8}$ 、蒸留水の場合  $D=7.5\times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$  すなわち、pHにはほとんど影響されず拡散係数はほぼ  $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$  である事がわかった。

### 結 言

シャリンバイからの染液抽出に関する平衡と速度について、基礎的な研究を行い、以下の結果を得た。

1. 抽出されるシャリンバイ染液は、温度の増加とともに直線的に増大する。100℃の抽出量は40℃の約2倍であった。
2. 抽出量は水素イオン濃度に極めて大きく依存し、pHの増加とともに直線的に増大する。pH=12位のアルカリ水溶液では蒸留水を用いた場合の抽出量の約6倍を示した。
3. 木片内の拡散係数は溶液の水素イオン濃度等にかかわらずほぼ同じ値  $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$  を示すと考えられる。

### Nomenclature

A	: sectional area of wood sample	[cm <sup>2</sup> ]
ABS	: absorbance	[-]
C	: tannin concentration	[g/g]
C <sub>s</sub>	: tannin concentration in wood	[g/g-wood]
C <sub>s0</sub>	: initial tannin concentration in wood	[g/g-wood]
C <sub>w</sub>	: tannin concentration in extractant	[g/g-water]
D	: diffusion coefficient of tannin	[cm <sup>2</sup> /s]
N	: flux of tannin	[g/cm <sup>2</sup> ·s]
T	: temperature	[K]
t	: time	[h or s]
V	: volume of extractant	[cm <sup>3</sup> ]
W	: extracted tannin per kg-wood	[g/kg-wood]
Z	: distance from surface of wood	[cm]

### Reference

- 1) 西元研了;鹿児島県大島紬技術指導センター昭和62年度業務報告書, 42 (1988)
- 2) 皆川基ら;大阪市立大学生生活科学部紀要, 26, 39 (1978)