〔東京家政大学生活科学研究所研究報告　第38集、p. 73～77, 2015〕

《温故知新プロジェクト》

草木染めを利用した消臭機能布に関する研究

小林泰子＊　小島麻希甫＊　牟田　緑＊

A Study of the Deodorizing Function on Fabrics Dyed with Plant-Derived Dyes

Yasuko Kobayashi, Makiho Kojima, and Midori Muta

1. 緒　　言

現在、私たちが着用している衣服の染色には、ほとんど合成染料が用いられている。天然染料は、供給量、堅ろう性などの点から、趣味の分野での利用が多い。しかし、科学の発達とともに、廃棄物質による環境汚染問題が社会問題となってきた。そこで、環境にやさしく、人にもやさしい、天然由来の素材が注目を集めるようになった。繊維でいえば、綿や毛、染料では植物染料が見直され、特に植物染料による染色では、合成染料では得られない自然な味わいのある中間色が得られ、身近な植物を用いた草木染めが行われている。また、緑茶、柿渋などに含まれるタンニンには消臭・抗菌作用[1]があることもわかってきた。

そこで、本研究では、古くから使用されている草木染めを利用し、綿布に緑茶、柿渋、紅茶液などで染色を行い、高い消臭・抗菌機能を備えた染色布の開発を目的として検討を行った。昨年度は、緑茶染めについて検討し、カチオン前処理した綿布に緑茶染色し、濃色の染色布が得られ、さらに各種媒染剤の使用により、幅広い色相の染色布を調製することができた。染色堅ろう性では、媒染剤として、鉄や銅を用いることにより、変退色を抑制できることがわかった。また、アンモニアや酢酸に対する高い消臭性も認められた[2]。今年度は、紅茶染色に焦点を絞り、同様に検討を行った。

2. 実 験 方 法

1）　試料

試料布として、シルケット加工綿ブロード40番（(株)色染社）を用いた。染料として、4種類の茶葉、ダージリンファストフラッシュ、キーマン、ウバ、アッサムを用いた。アッサムの茶葉は、小さく刻まれたCTC製法で作られており、4種の中では最も細かかった。他の3種はオーソドックス製法で作られており、キーマンとウバの茶葉も細かく、ダージリンの茶葉は粗いものが多かった[3]。茶葉の大きさは染色液の色に関係しないことが認められたため、本実験では、市販の茶葉をそのままの大きさで使用した。

2）　染色方法

綿繊維は植物染料との結合が弱いため、染着性を高めるため、カチオン前処理を行った。前処理剤として、カチオン界面活性剤KLC-1（(株)田中直染料店）を用いた。80℃の湯にKLC-1を10 ml/Lとネオソーダ（水酸化ナトリウム水溶液）を15 ml/L加えたカチオン前処理液に綿布を入れ、浴比1 : 40、80℃で30分間処理後、50℃の湯ですすいだ。仕上げに、50℃の湯に80％酢酸を1 ml/L加えた酢酸水溶液にカチオン処理後の綿布を入れ、浴比1 : 40、50℃で5分間中和処理し、流水中ですすぎ、自然乾燥させた。

染色は石井の方法[4]を参考にした。綿布に対し、茶葉量を30％～100％まで10％きざみで変えて染色を行い、最も濃色に染まった100％量の茶葉で染色することとした。

茶葉の40倍のイオン交換水にお茶パックに入れた茶葉を加え、HOT STIRRERで撹拌しながら90℃に昇温し10分間加熱した。その後、お茶パックを取り出し、15分間冷水中で徐冷し、紅茶抽出液とした。紅茶のカテキンは酵素重合し、テアフラビン（黄橙色素）、テアルビジン（赤褐色色素）へと変化し、さらにプロアントシアニン（縮合型タンニン）へと変化する[5),6)]。染色堅ろう度試験で赤みが増す染色布もあったため、あらかじめ、紅茶抽出液を酸化させて染色に用いる条件も加えた。紅茶抽出液の酸化は、HOT STIRRERを用いて室温で3時間撹拌し、3日間室温で放置して行った。室温まで冷却したこれら抽出液に綿布を入れ、同様に90℃で10分間染色し、冷水中で15分間徐冷した。綿布を抽出液から取り出し、流水中で十分にすすいだ後、ろ紙に挟み乾燥させた。

続いて媒染を行う場合は、染色後軽く絞った綿布を、浴比1 : 40の2% o.w.f. 媒染剤水溶液に入れて80℃で30分間、媒染した。媒染には硫酸カリウムアルミニウム・12水、硫酸銅(Ⅱ)五水和物、硫酸鉄(Ⅱ)七水和物を用いた。

＊　東京家政大学（Tokyo Kasei University）

これらの処理の組み合わせで、①カチオン化＋5回紅茶染色布、②カチオン化＋紅茶染色＋ミョウバン媒染布、③カチオン化＋紅茶染色＋銅媒染布、④カチオン化＋紅茶染色＋鉄媒染布、⑤カチオン化＋紅茶染色＋ミョウバン媒染布（2回重ね染色媒染）、⑥カチオン化＋紅茶染色＋銅媒染布（2回重ね染色媒染）、⑦カチオン化＋紅茶染色＋鉄媒染布（2回重ね染色媒染）、酸化染色布についても同様に①～⑦の条件で染色布を作製した。

3）　染色性

染色性については、染色布の表面反射率から求めたK/S値を指標とした。紫外可視分光光度計UV-2450（(株)SHIMAZU製）を用いて、染色布の表面反射率（R）を測定し、(1)式からK/S値を求めた。

$$K/S=(1-R)^2/2R \qquad (1)$$

4）　染色堅ろう性

染色堅ろう性については、洗濯、耐光、汗、摩擦堅ろう度について評価した。

(1)　洗濯堅ろう度

洗濯に対する染色堅ろう度試験（JIS L 0844）A-2号に基づき行った。10 cm×4 cmの試験片の表面に、5 cm×4 cmの綿と毛の添付白布を隣合わせに並べて添付し、4辺を縫い複合試験片を作製した。0.5％のマルセル石鹸液100 mlと複合試験片を入れた試験ビンを洗濯試験機に取り付け、50℃±2℃で30分間洗濯した。25℃±2℃の水100 mlで1分間すすぎを2回繰り返した。試験片と添付白布が一つの短辺の縫い目だけで接触するように縫い糸をほどいて乾燥させ、グレースケールで判定した。

(2)　耐光堅ろう度

紫外線カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験（JIS L 0842）第1露光法に基づき行った。1 cm×6 cmの試験布を白厚紙に貼り付け、半分を黒ラシャ紙で覆い、試料ホルダーに取り付け、試験機にセットした。ブルースケール4級が標準退色する約20時間露光した。判定はグレースケールを用いた。

(3)　汗堅ろう度

汗に対する染色堅ろう度試験（JIS L 0848）に基づき行った。染色布を綿と毛の添付白布で挟み、短辺1辺を縫い、複合試験片を作製した。浴比1 : 50の酸性人工汗液またはアルカリ人工汗液をビーカーに入れ、複合片を30分間試験液に浸した。その後、試験液をよくしごき、硬質プラスチック2枚の間に挟み、汗試験機に取り付け、約12.5 kPaの圧力をかけ、37℃±2℃の乾燥機で4時間保持した。その後染色布を洗濯挟みで挟み自然乾燥し、グレースケールで判定した。

(4)　摩擦試験

摩擦に対する染色堅ろう度試験（JIS L 0849）に基づき行った。乾燥試験では試験片を試験台に、綿白布は摩擦子に取り付けた。2 Nの荷重で毎分30回往復で100回往復させた。湿潤試験では綿白布を水でぬらし100％の湿潤状態にした後、摩擦子に取り付け、試験片上を摩擦した。汚染用グレースケールで白綿布の汚染の度合いを判定した。

(5)　K/S値と色差測定

染色堅ろう度試験で試験前と色味が異なった試験布があったため、試験前後の試験布の表面反射率を測定し、(1)式によりK/S値を求め、色味の変化の有無を調べた。また、カラーアナライザーC-2000（(株)日立製作所製）を用いて、(2)式より色差を求め、色味の変化を調べた。

$$色差\Delta E^*ab=((\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2)^{1/2} \qquad (2)$$

5）　消臭性

着用中に衣類に吸着する臭いの中からアンモニアを選び、検知管法を用いて調べた。2 Lのアルミニウムバッグに2 gの染色布を入れ、別に調整した100 ppmのアンモニアガスを注入し、所定時間ごとにバッグ内のアンモニアガスの残存量を検知管で測定した。結果は(3)式によりアンモニア残存率で示した。

$$アンモニア残存率（\%）=(残存濃度（ppm）/初期濃度（ppm）)\times 100 \qquad (3)$$

3.　結果と考察

1）　染色性

紅茶抽出液は、茶葉の種類により濃さが異なり、ダージリン＜ウバ＜キーマン＜アッサムの順に濃色になった。染色布も同様の順番で濃色に染まった。ダージリン染色布は他に比較し淡色で、ウバとアッサム染色布は類似した色相だった。媒染剤によっても色相は異なり、銅媒染布では緑がかった色、鉄媒染布では紫がかった色に染まった。

図1にカチオン化＋5回紅茶染色布のK/S値を示す。ダージリン＜ウバ＜キーマン＜アッサムの順にK/S値が大きくなり、酸化したアッサム紅茶液での染色布が最も濃色に染まった。460 nm付近のK/S値の肩は紅茶色素であるテアフラビンやテアルビジンによるものと考えられる。酸化アッサム紅茶布は、紅茶液を酸化したことにより、テアルビジンの赤褐色色素が増したと考えられる。図2にカチオン化＋紅茶染色＋ミョウバン媒染布のK/S値を示す。ミョウバン媒染布では、媒染なしの紅茶染色布に最も近い色相に染まった。図3にカチオン化＋紅茶染色＋銅媒染布のK/S値を示す。銅媒染布では、アッサム、キーマン、

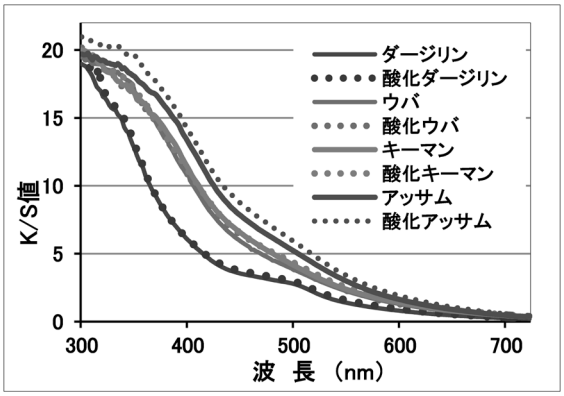


図1　カチオン化＋5回紅茶染色布の K/S 値

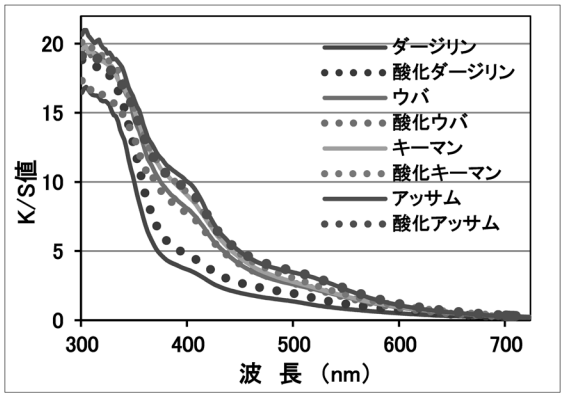


図2　カチオン化＋紅茶染色＋ミョウバン媒染布の K/S 値

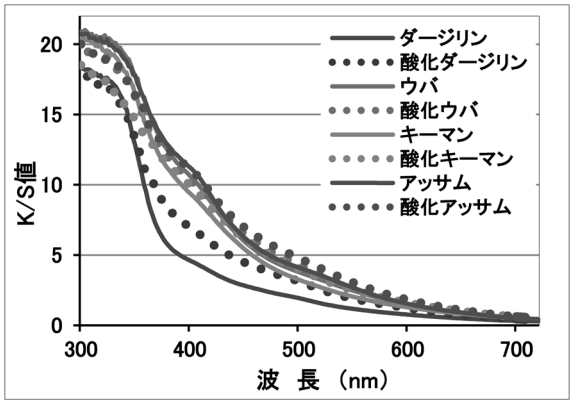


図3　カチオン化＋紅茶染色＋銅媒染布の K/S 値

ウバの各紅茶の染着状態に特徴的な差はなかった。ダージリン染色布は他に比べ、K/S 値が小さかった。図4にカチオン化＋紅茶染色＋鉄媒染布の K/S 値を示す。鉄媒染により、長波長域にわたり K/S 値が増し濃色で深みのある色に変化した。アッサム、キーマン染色布では、黄色～赤色の範囲で K/S 値が増加し、紅茶色素のテアフラビンの染着が増したと考えられる。ダージリン染色布の K/S 値が最も小さく、淡色にしか染着していなかった。

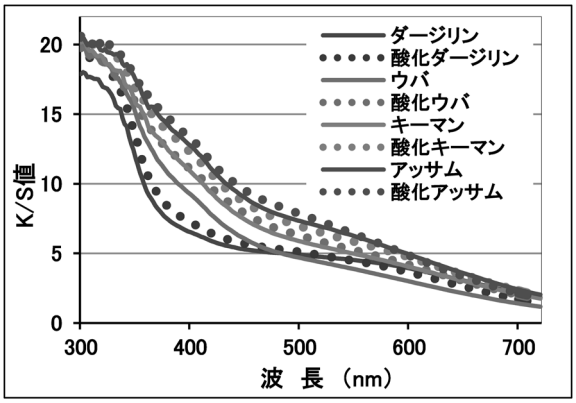


図4　カチオン化＋紅茶染色＋鉄媒染布の K/S 値

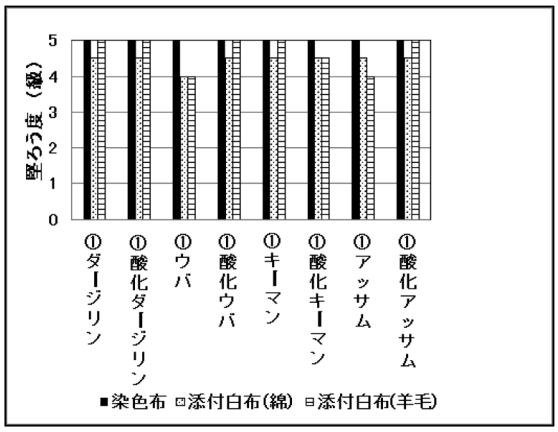


図5　カチオン化＋5回染色布の洗濯堅ろう度

2）　染色堅ろう性

4種の染色堅ろう度試験を行い、グレースケールやブルースケールで染色布の変退色堅ろう度、白布の汚染堅ろう度を判定した。試験後の染色布の色相は、変色により濃色になったものがあった。それらの染色布に対しては、L*a*b* および⊿E を求めて評価した。

カチオン化＋5回染色布について、図5に洗濯堅ろう度、図6に耐光堅ろう度の結果を示す。図5の洗濯堅ろう度試験では、染色布の変退色堅ろう度、添付白布の汚染堅ろう度は共に4級以上であった。しかし、染色布では変色が認められた。K/S 値の最大値が長波長側にシフトしていたことより、赤みがかった変色が起きていることが認められた。テアフラビンが関係していると思われる。テアフラビン中のトロポロンは酸性で無色であるが、中性では紅褐色である[6]。したがってアルカリ性のマルセル石けんで洗濯しているため変色が起きたと考えられる。今回は JIS 法で行ったためマルセル石けんを用いたが、実際の洗濯では中性洗剤を用いたほうが良いと考える。また、酸化染色液を用いることにより変色が抑えられた。図6の耐光堅ろう度試験では、すべて3級以上であり、婦人服などの耐光基

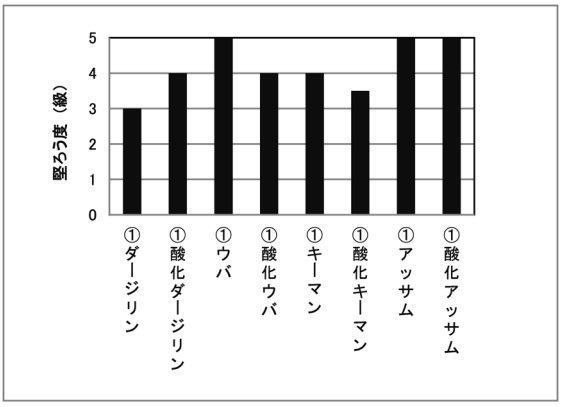


図6　カチオン化＋5回紅茶染色布の耐光堅ろう度

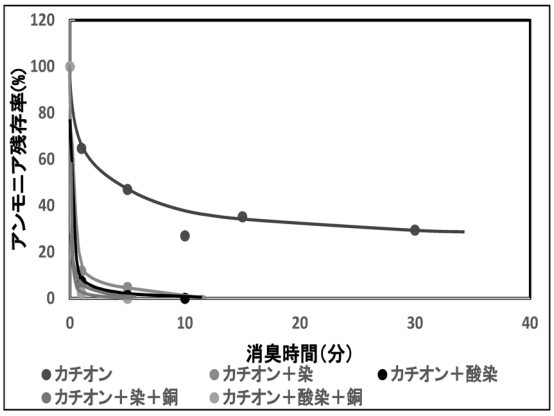


図7　銅媒染アッサム染色布のアンモニアに対する消臭性

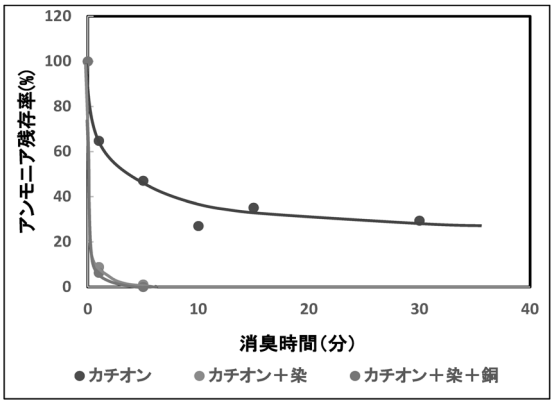


図8　銅媒染ウバ染色布のアンモニアに対する消臭性

準に適合するが、ダージリン染色布は他の染色布に比較し低かった。他の染色条件でも、ダージリン染色布は光の影響を受けやすかった。これはダージリンが微発酵の茶葉であり、日光の影響により酸化が起こり、赤みが増したためである。タンニン酸で染色した綿布を用いて耐光試験を行い、赤みを確認した。赤みの軽減を目的に、酸化した紅茶抽出液を用いた染色も行った。紅茶抽出液をそのまま用いた①ダージリンでは3級だったが、酸化した①酸化ダージリンでは4級になり堅ろう度が増した。しかし、酸化により堅ろう度が減少した染色布もあり、効果は明確ではない。

酸性汗試験では、銅媒染、鉄媒染で変色が見られたが、重ね染めにより改善された。堅ろう性は媒染剤や茶葉による差が大きかった。アルカリ性汗試験では、未酸化染色布で緑がかった変色が見られたが、酸化染色布では色差値 a^* の増加から緑みへの変色が抑えられた。摩擦堅ろう度試験では、乾燥で4級、湿潤で3級であった。染色布が濃色になると脱落する染料も多くなり、1回のみの染色媒染が適当である。

3）　消臭性

消臭試験には、染色堅ろう性で問題のあったダージリン染色布を除いた、ウバ、アッサム、キーマンの各種染色布につき調べ、それぞれの染色布で酸化染色の有無にかかわらず、すべての条件で遅くとも15分以内でアンモニア残存率が0％となった。また染色媒染が1回の場合と2回繰り返した染色布では同様の結果が得られた。図7に銅媒染アッサム染色布のアンモニアに対する消臭性を示す。この図には示していないが、未処理綿布にも、消臭性が認められ、カチオン処理綿布とほぼ同様であった。繊維の隙間などに吸着したものと思われる。アンモニア残存率が0％になったのは、カチオン＋染色布と、カチオン＋酸化染色布で10分、カチオン＋染色＋銅媒染布と、カチオン＋酸化染色＋銅媒染布で5分であった。詳しく見ると、酸化染色布の方が、初期消臭性が僅かに大きかった。また、銅媒染により消臭性は増した。これらより、茶葉のテアフラビン、テアルビジン、縮合型ポリフェノールなどが消臭に大きく寄与し、さらに銅媒染により消臭性が増したと考えられる。図8には銅媒染ウバ染色布のアンモニアに対する消臭性を示す。ウバ染色布ではさらに速く、カチオン＋染色布と、カチオン＋染色＋銅媒染布で、5分でアンモニア残存率が0％を示した。

紅茶染色布はポリフェノール（カテキン類、フラボノイド類、タンニン）を多く含んでおり、それらが持つ–OH基が悪臭成分の–NH 基と反応することが消臭のメカニズムであると考えられている。

$$NH_3 + M\text{-}OH \rightarrow M\text{-}ONH_4 \qquad (4)$$

また、ポリフェノールには活性炭のような微細構造があり、アンモニアを含む臭い成分を吸着する。

全体的にみて、アッサム染色布に比べ、ウバ、キーマン染色布の方が消臭性は高く、茶葉本来の強い香りを持っている茶葉の効果が大きかった。

4. 結　　論

綿布にダージリン、キーマン、ウバ、アッサム紅茶抽出液で染色後、アルミニウム、銅、鉄の3種の金属塩で媒染し、消臭機能を持つ染色布の調製を行った。昨年の緑茶染色布と同様に、綿布にカチオン前処理を行い、紅茶染色をすることで染色性が高まり、黄褐色染色布が得られた。また、媒染剤の使用によりさらに濃色の染色布が調製できた。実用性も考慮し、染色堅ろう性を検討した。茶葉の種類により、染色堅ろう度試験後の染色布の変色が目立ち、粉せっけんを使用した洗濯試験、アルカリ性汗試験で試験後の染色布が赤みを帯び、濃くなる傾向が認められた。発酵が進んだアッサム茶葉を用いた染色布では、変色が比較的小さかった。ダージリン茶葉を用いた染色布では、耐光試験で、赤褐色に変色した。ダージリン茶葉は微発酵のため、紫外線の影響でテアフラビンが酸化重合し、分子の大きいテアルビジンに変化したためであると考えられる。これらの変色はすべてではないが、鉄や銅媒染を行うことで改善された。アンモニアに対する消臭性は、カチオン化＋染色布でも5～10分でアンモニア残存率は0％となり、高いことが認められた。紅茶ポリフェノールに含まれるカテキン、テアフラビンやテアルビジンがアンモニアと反応したことと、ポリフェノールの微細構造に吸着したと考えられる。特に、強い香りを持つウバ、キーマン染色布の効果が大きかった。

今後は、各茶葉に含まれるポリフェノールの分析を行い、消臭性との関係、および今回問題があった堅ろう性の改善策を検討し、実用的で消臭機能が高い紅茶染色布の構築を行う。

なお、本研究成果は、平成27年度日本繊維製品消費科学会年次大会で発表する。

謝　　辞

本研究に協力いただいた本学平成26年度染色加工研究室卒論生の水出千晶さん、野崎　愛さん、岸　安奈さんに心より感謝いたします。

文　　献

1) 木村美智子，宮崎加奈子：緑茶抽出物で処理した布の消臭特性について．茨城大学教育学部紀要（自然科学），**60**，pp. 113–118（2011）．
2) 小林泰子，石田華南子，曽我彩香，小島麻希甫，牟田　緑：緑茶染色綿布の消臭性・染色堅ろう性に関する研究．日本家政学会第66回大会研究発表要旨集，p. 81（2014）．
3) 磯淵　猛：紅茶の教科書．新星出版（2012）．
4) 石井せつ子：キッチン染めを楽しむ12か月．グラフィック社，pp. 8–9（2009）．
5) 田中　隆：緑茶カテキンの酸化と紅茶色素の生成．化学と生物，**40**(8), 513–518（2002）．
6) 伊奈和夫，坂田完三，鈴木壮幸，南条文雄，郭　雯飛：緑茶・中国茶・紅茶の化学と機能．アイ・ケイコーポレーション，pp. 83–106（2007）．