

2. 3 香料植物芳樟の蒸留残渣の染色への利用

杉尾孝一 満留幸夫

はじめに

県内の香料原料工場でクス科ホウショウ (Cinnamomum camphora Var. Glaucescens Alex Brown) の葉を水蒸気蒸留して芳樟油を採っているが、この蒸留後の葉が多量にでるが現在はいり肥として用いられているにすぎない。そこで、この蒸留残渣から色素およびタンニン分を抽出して、染色への利用を検討したので以下報告する。

1 試料の採取

○香料原料工場で採取した芳樟の緑葉と水蒸気蒸留後の残渣

○水蒸気蒸留中にでるドレン

2 色素及びタンニン分の抽出

抽出はつぎの(1)～(9)の条件で行った。

○1 回抽出液

(1) 芳樟の緑葉に10倍量の蒸留水を加え90～100℃で1時間加熱して抽出する。

(2) 芳樟の緑葉に10倍量の蒸留水とソーダ灰1g/ℓを加え90～100℃で1時間加熱して抽出する。

(3) 香料工場で蒸留後の残渣に10倍量の蒸留水を加え90～100℃で1時間加熱して抽出する。

(4) 香料工場で蒸留後の残渣に10倍量の蒸留水とソーダ灰1g/ℓを加え90～100℃で1時間加熱して抽出する。

○2 回抽出液

(5)～(8) 1回抽出残物(1)～(4)をそれぞれ同じ条件で抽出を繰返し、2回抽出液とした。

○(9) 香料工場で蒸留後の残渣を2ヶ月間自然放

置したもの10倍量の蒸留水を加え90～100℃で1時間加熱して抽出する。

なお試料の秤量は採取時の水分に換算して行った。

3 抽出液の性質

3-1 水分、全固形物、全可溶性物の定量

採取した緑葉、蒸留後の残渣、前記のもの2ヶ月自然放置したものについて水分、全固形物、全可溶性物の定量を行った。

3-2 色素およびタンニン含有率の測定

抽出試料(1)(3)(5)(7)(9)について酸化法によってタンニン分および非タンニン分を過マンガン酸カリ溶液($\frac{N}{40}$)で滴定し概略値を比較検討した。

3-3 抽出液pHの経時変化

抽出試料1～8についてpHの変動を2ヶ月間測定しグラフに表わした。

3-4 抽出液の透過率の測定

抽出試料1～8についての溶液、およびそれに鉄塩を加えた時の着色物質の変化をみるため透過率を波長400～625nmについて測定した。

又抽出試料3の溶液に酸およびアルカリを加えて10段階に調製したものについても同様の測定を行った。

10段階の調製液

調製液1		pH 2
調製液2		pH 3.3
調製液3		pH 4.2
調製液4		pH 4.8
調製液5		pH 5.5
調製液6		pH 6.4
調製液7		pH 7.0
調製液8		pH 8.2
調製液9		pH 9.5
調製液10		pH 10.5

3-5 抽出液保存上の経時変化

抽出試料1~8についてカビ、沈殿物の生成状況について観察し、記録した。なお保存は液温 $16 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で行った。

4 抽出液の染色への利用

4-1 染色方法の検討

次の6つの条件で染色試験を行い、アルミニウム、鉄で媒染して色相の比較検討を行った。

- 条件 ① $100^{\circ}\text{C} \times 10$ 分
" ② $100^{\circ}\text{C} \times 10$ 分後放冷50分
" ③ $100^{\circ}\text{C} \times 60$ 分
" ④ RT $\times 60$ 分
" ⑤ $100^{\circ}\text{C} \times 60$ 分後放冷50分
" ⑥ $100^{\circ}\text{C} \times 120$ 分

尚、染色用絹糸はつむぎ糸を使用し、浴比は1:30で行った。

4-2 媒染剤の影響

抽出試料1~8について次の条件で染色試験を行い、鉄、銅、アルミニウム、錫、石灰で媒染して発色状態をまとめた。

染色用絹糸……つむぎ糸

染色条件及び操作

$100^{\circ}\text{C} \times 60$ 分後放冷50分、脱水、次の媒染にうつる。なお浴比は1:30

媒染液・硫酸第一鉄（試薬一級）20%owf

・硫酸銅（"）20%owf

・焼明ばん（食品添加物用）30%owf

・塩化第一錫（試薬一級）20%owf

・消石灰（食品添加物用）7g/l

溶液の上澄

以上の媒染液に室温で20分浸漬後とりだし水洗、乾燥して仕上げた。なお浴比は1:30で行った。

又水蒸気蒸留中にドレンが相当たまりこれが茶褐色に着色しており染色成分が多く含まれていると思われるので、前述と同じ方法で染色試験を行った。

4-3 染液のpHが染色におよぼす影響

3-3で用いた調製液1~10で染色し、染液のpHが色相にどう影響するかを検討した。

染色用絹糸……つむぎ糸

染色条件及び操作

染液……水蒸気蒸留残渣から蒸留水で抽出したものを用いた。（抽出試料3）

$100^{\circ}\text{C} \times 60$ 分後放冷50分、脱水、後アルミニウム、鉄で媒染し、発色した色相を比較検討した。

4-4 試料の状態で2ヶ月経過した蒸留残渣の染色への影響

蒸留後2ヶ月自然放置した残渣が染色材料として利用できるかを試験し、蒸留直後のものと比較検討した。染色用絹糸にはつむぎ糸を用い、染液は抽出試料3、抽出試料9を用いた。

染色条件は $100^{\circ}\text{C} \times 60$ 分後放冷50分、浴比1:30、媒染はアルミニウム、鉄、銅、錫を用い前述の方法で行った。

4-5 抽出液の状態で2ヶ月経過した蒸留残渣の染色への影響

抽出後2ヶ月経過した抽出試料3で染色試験を行い、抽出直後のものと比較検討した。

染色条件は4-4と同様に行った。

5 染色物の耐光堅ろう度

4-2で染色したもののについて耐久堅ろう度を測定した。

なお測定はフェードテスターCF-20S型（島津製作所製）を使用し、ブルースケール併用のものに行った。露光時間は20時間とした。

又4-3、4-4、4-5で染色したものについても耐光堅ろう度を測定した。

結果および考察

1 抽出液の性質

1-1 水分、全固形物、全可溶性物の定量

表 1 試 料

試 料 項 目	水 分 (%)	全固形物 (%)	全可溶性物 (%)
芳 樟 の 緑 葉	4 7.5	2.9 8	2.0 9
片 樟 蒸 留 残 渣	5 2.0	2.9 2	2.0 5
上記のものを2ヶ月放置	1 1.5	2.8 5	1.9 4

(註) : 全固形物, 全可溶性物の定量には抽出試料 1, 3, 9 を用いた。

1-2 色素およびタンニン含有率の測定

測定値を棒グラフで表わした。

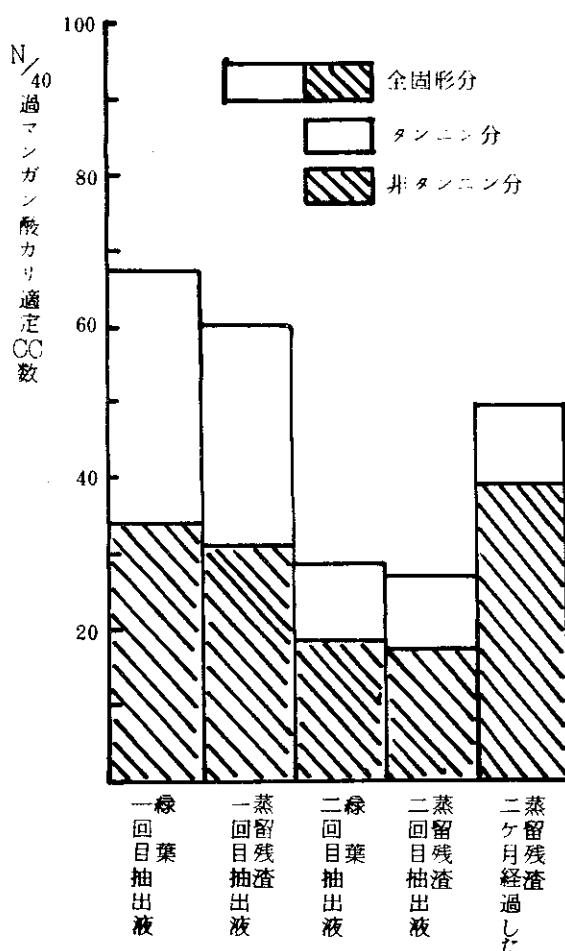


図 1 タンニンおよび非タンニンの比較

1-3 抽出液 pH の経時変化

測定結果を抽出試料 1 から 4, 5 から 8 に分けて曲線グラフで表わし図 2, 図 3 とした。

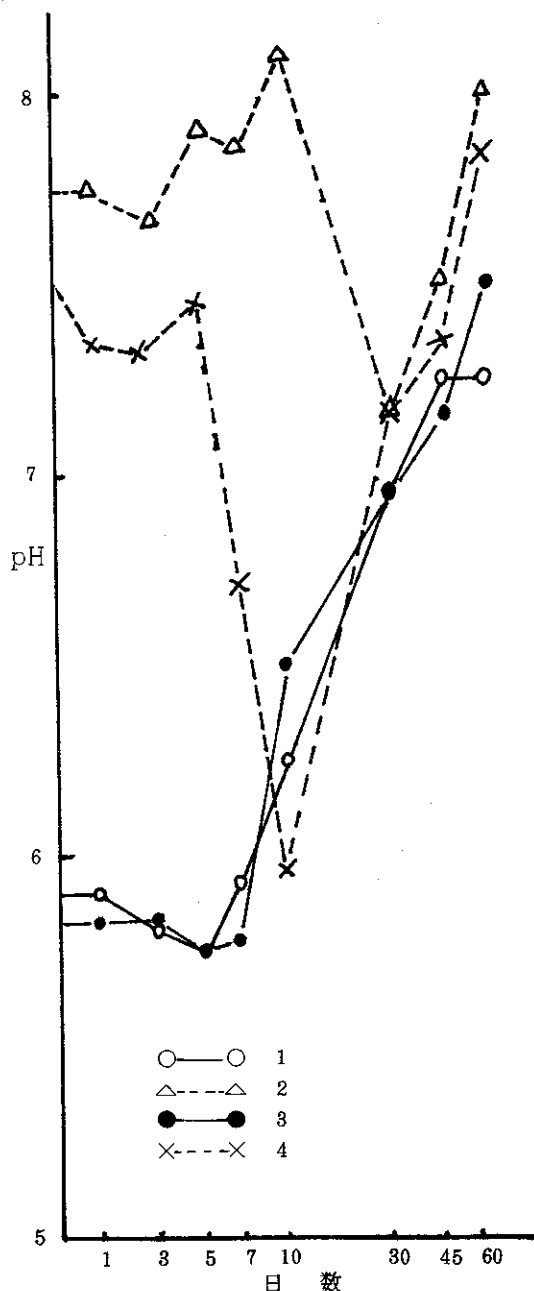


図 2 1 回抽出液 pH の経時変化

全般的に一回抽出液と二回抽出液の pH の変動がよく似ており、一回目と二回目とも同じ成分が抽出されていると考えられる。又緑葉と蒸留残渣の蒸留水抽出液はほとんど同じ変化をしている。アルカリを添加して抽出したものは変化が激しい。蒸留水抽出分はどの液も 10 日までは pH 6 付近を保ち安定した状態と考えられる。

1-4 抽出液の透過率の測定

抽出試料 1～8 の透過率曲線を図 4～11 に示した。又酸およびアルカリを添加してつくった 10 段階の調製液の透過率曲線を図 12～21 に示した。
鉄塩を加えた場合 pH が高くなるものほど透過が悪くなる傾向がみられる。

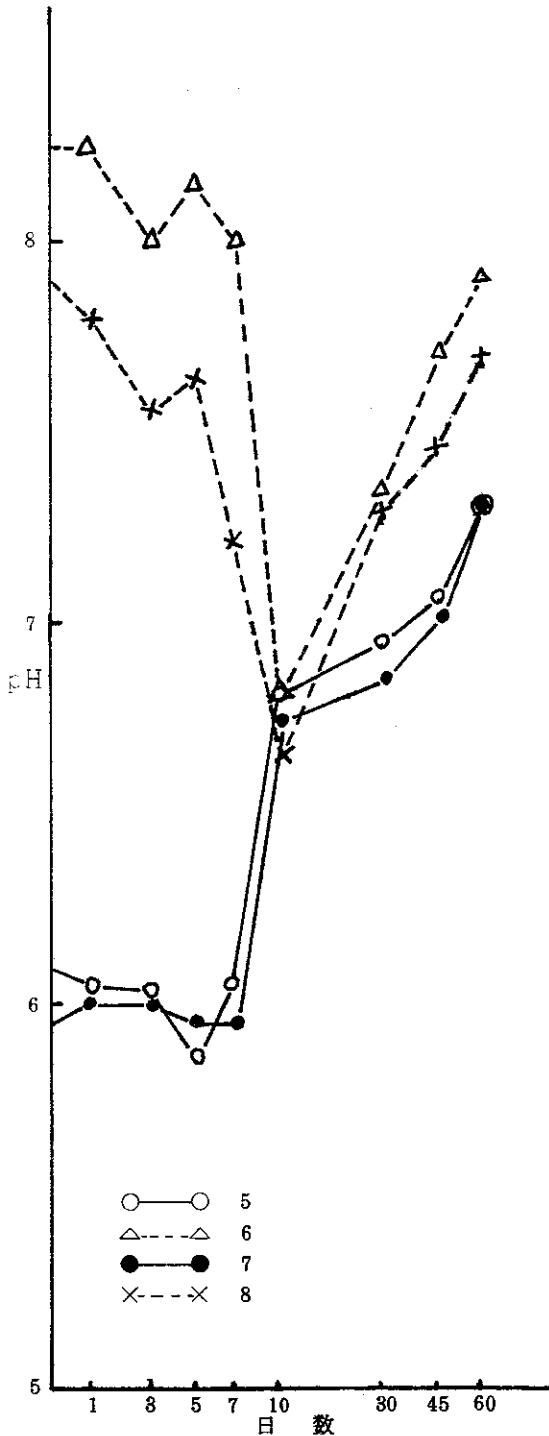


図 3 2 回抽出液 pH の経時変化

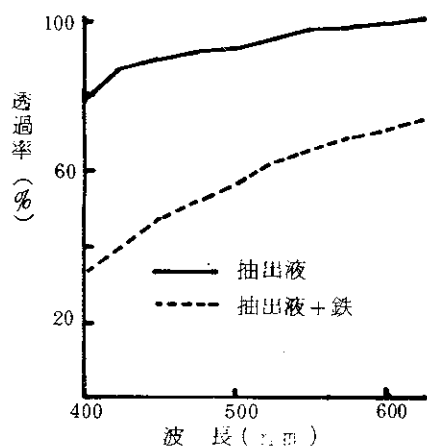


図 4 抽出試料 1

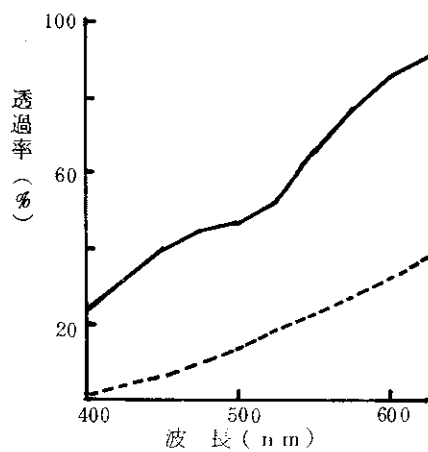


図 5 抽出試料 2

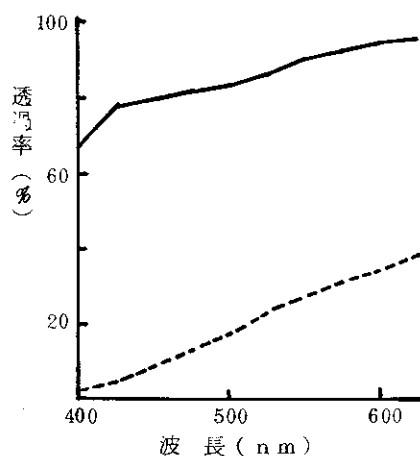


図 6 抽出試料 3

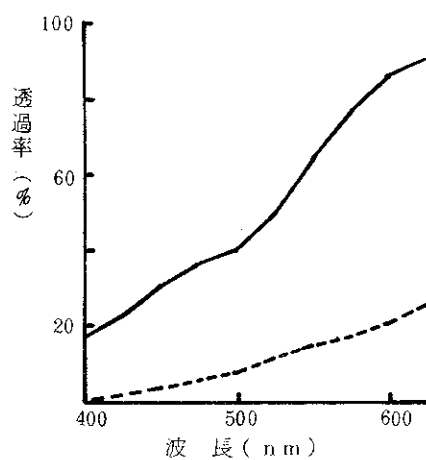


図 7 抽出試料 4

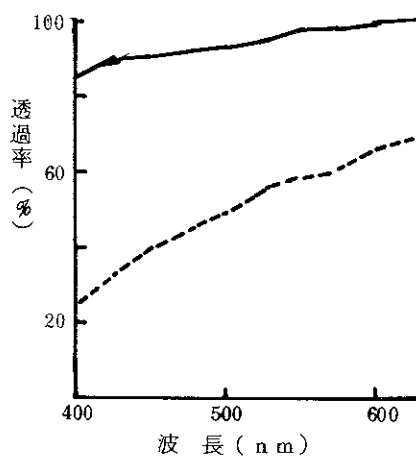


図 8 抽出試料 5

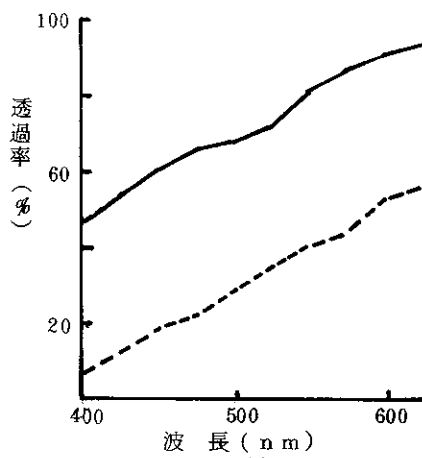


図 9 抽出試料 6

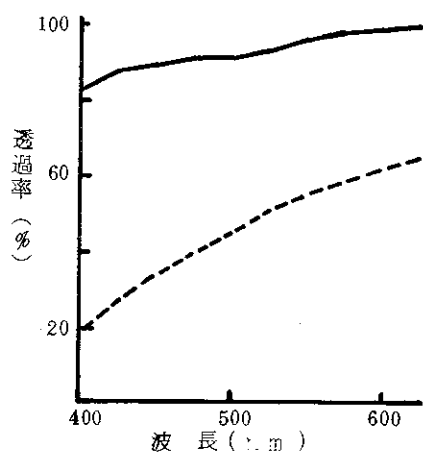


図 10 抽出試料 7

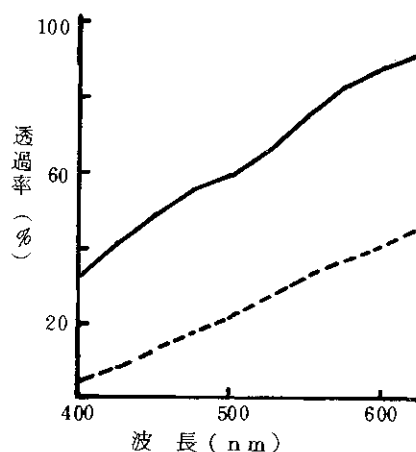


図 11 抽出試料 8

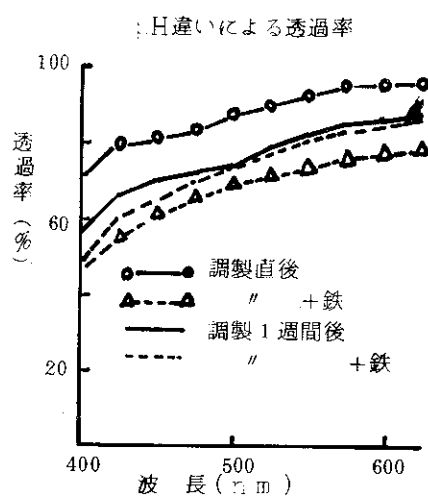


図 12 調製液 1

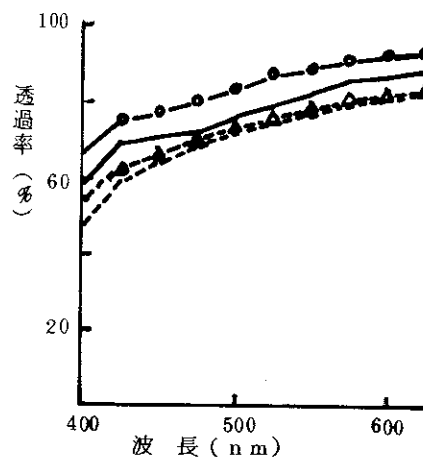


図 13 調製液 2

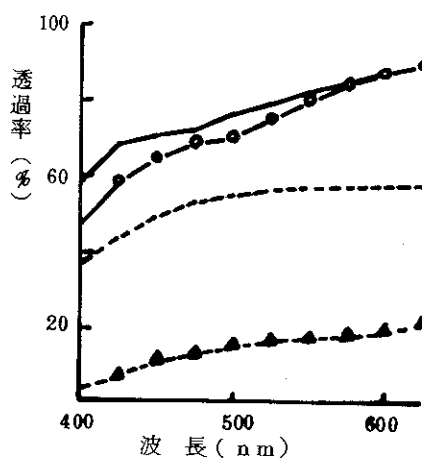


図 14 調製液 3

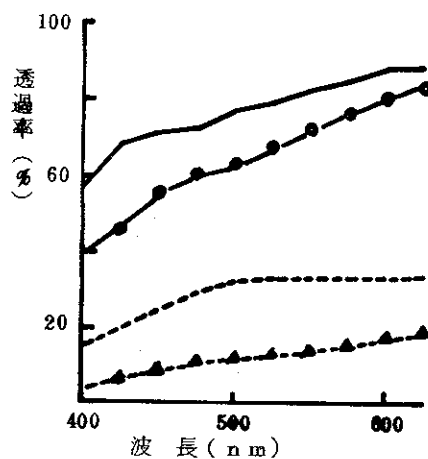


図 15 調製液 4

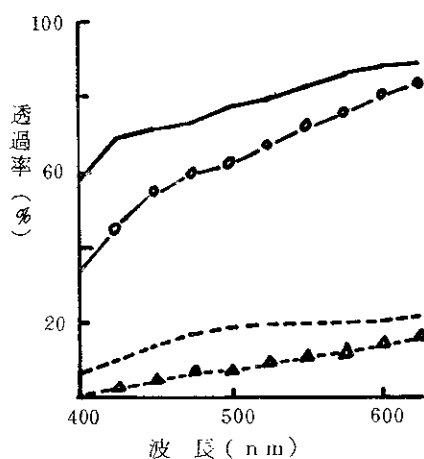


図 16 調製液 5

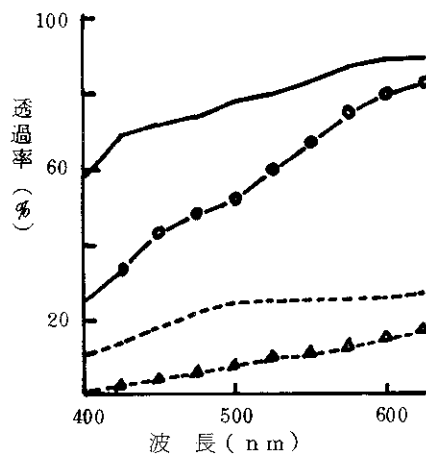


図 17 調製液 6

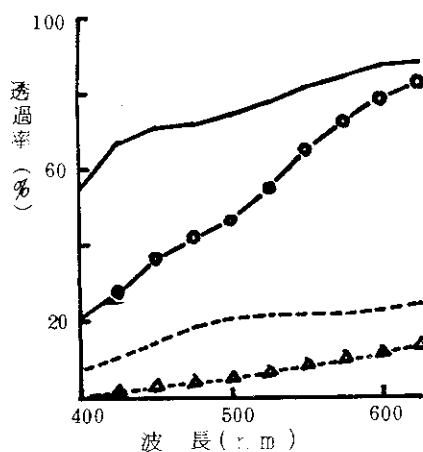


図 18 調製液 7

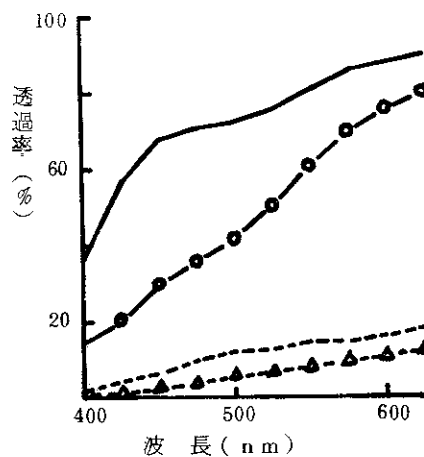


図 19 調製液 8

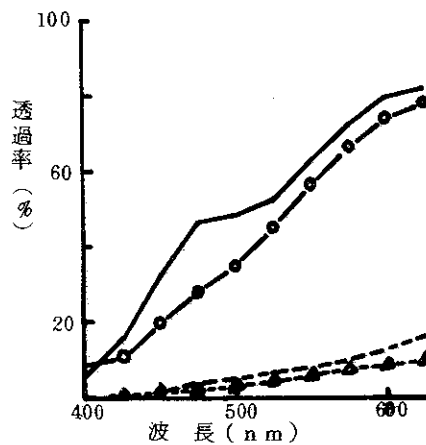


図 20 調製液 9

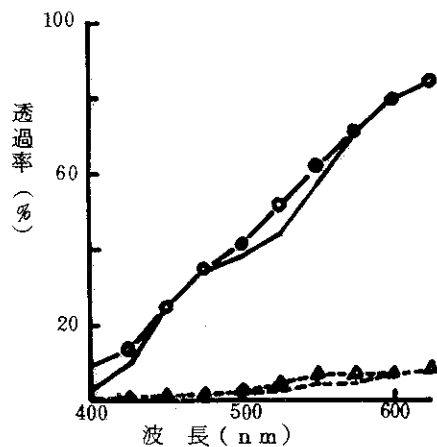


図 21 調製液 10

1-5 抽出液保存上の経時変化

抽出試料の経時変化を次の表2に示した。

表2 抽出液の経時変化

試料	経過日数									
	日出後	1	3	5	7	10	15	20	25	30
1	—	—	—	—	—	—	—	—	±	+
2	—	—	—	—	—	—	—	—	±	+
3	—	—	—	—	—	±	+	+	++	++
4	—	—	—	—	—	±	+	+	++	++
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	±	±
8	—	—	—	—	—	—	—	—	±	±

(註) — …… 変化のなかったもの

± …… やや沈殿物又はカビが認められる。

+

++ …… 沈殿物又はカビが多量に認められる。

1回目の抽出液では緑葉は蒸留水抽出、アルカリ 取りのぞかれているためと思われる。

抽出とも25日頃まで安定であるのに対して蒸留 2-1 染色方法の検討

残渣においては10日頃でカビの発生をみた。 試験の結果を次の表3に示した。

これは香料原料として防腐剤の役目をする成分が

表3 染色方法と色相

抽出試料 No.	媒染剤	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4	条件 5	条件 6
抽出液 3	なし アルミ ニウム 鉄	淡香色	香 色	香 色	淡香色	香 色	香 色
		はだ色	はだ色	はだ色	はだ色	はだ色	はだ色
		銀ねず	オリーブ	栗皮色	うぐいす色	オリーブ	オリーブ
抽出液 4	なし アルミ ニウム 鉄	赤 茶	赤 茶	赤 茶	うす赤茶	赤 茶	赤 茶
		香 色	うす赤茶	うす赤茶	香 色	赤 茶	赤 茶
		銀ねず	オリーブ	銀ねず	銀ねず	オリーブ	オリーブ

(註) 染色物の色相の判定は美術出版社草木染見本を参考にして記した。

各染色条件とも植物染料らしい色相になり、必要に応じて利用できるものばかりであった。

2-2 媒染剤の影響

媒染剤による発色試験の結果は表4に示した。

条件5が濃度が最も高かった。以後濃い色目を必要とする場合はこの条件が適当と思われる。 又耐光試験の結果も併せてこの表に記した。

表 4 媒染剤による色相

抽出試料 媒染剤	1	2	3	4	5	6	7	8	ドレン
なし	うす茶 ◎	はだ色 ×	うすかば色 ◎	うす茶 ○	うす茶 ◎	はだ色 ○	香 色 ○	香 色 ×	ねずみ色 ◎
鉄	海松色 ◎	焦 茶 ◎	海松色 ◎	海松色 ◎	海松色 ◎	焦 茶 ◎	海松色 ◎	海松色 ◎	こげ茶 ◎
銅	金 茶 ◎	茶 色 ◎	金 茶 ◎	金 茶 ◎	金 茶 ◎	うす茶 ◎	金 茶 ◎	金 茶 ◎	オリーブ ◎
アルミ ニウム	うす金茶 ○	赤 茶 ×	かば色 ◎	うす赤茶 ×	うす金茶 ×	うす赤茶 ×	うすかば色 ○	うす赤茶 ×	オリーブ ◎
錫	はだ色 ○	はだ色 ×	かば色 ○	かば色 ×	はだ色 ×	はだ色 ×	はだ色 ×	はだ色 ×	はだ色 ◎
石 灰	うす茶 ×	はだ色 ×	うす茶 ×	うす茶 ×	はだ色 ×	はだ色 ×	はだ色 ×	はだ色 ×	こげ茶 ◎

(註 1) 染色物の色相の判定は美術出版社草木染見本を参考にして記した。

(註 2) 耐光堅ろう度の判定は次の基準で行った。

◎…… 4級以上

○…… 3から 3～4級

×…… 2級以下

2-3 染液の pH が染色におよぼす影響

試験結果を次の表 5 にまとめた。

表 5 染液 pH と色相

pH	2.0	3.3	4.2	4.8	5.5	6.4	7.0	8.2	9.5	10.5
媒染なし	かば色	←			薄 茶					はだ色
アルミ ニウム	かば色	←			かば色					はだ色
鉄	うぐいす色	←			うぐいす色					オリーブ

染液の pH が 6.4 で染色したものが濃度も高く、色調に深みがあった。酸性側になるにつれて黄味を帯び鮮明な色調になった。アルカリ側になると明度が高くなり、さめた色調になった。

又耐光堅ろう度についてみると鉄媒染したものは各サンプルとも 3 級以上で特に問題になるものはなかった。一方アルミニウム媒染では pH の高い浴で染色したものは耐光堅ろう度が弱く、中性～酸性浴で染色したものは強かった。

2-4 試料の状態で 2 ヶ月経過した蒸留残渣の染色への影響

試験結果を表 6 に示した。

表 6 発色状況の比較

媒 染 剤	蒸留直後	2ヶ月放置後
な し	う す 茶	う す 茶
アルミニウム	うす黄茶	うす黄茶
鉄	ねずみ色	ねずみ色
銅	黄 茶	黄 茶
錫	黄 茶	うす黄茶

全般的にはやや蒸留直後の残渣の方が鮮明であるが両者ともほとんど同じような色相となった。

耐光堅ろう度については蒸留直後の残渣の方が鮮明な分だけ褪色しやすい傾向にあった。

2-5 抽出液の状態で2ヶ月経過した蒸留残渣の染色への影響

試験結果を表7に示した。

表 7 発色状況の比較

媒 染 剤	抽出直後	2ヶ月放置後
な し	う す 茶	う す 茶
アルミニウム	うす黄茶	代しや色
鉄	ねずみ色	銀 ね ず
銅	黄 茶	黄 茶
錫	黄 茶	か ば 色

全般的に放置した液で染めると鮮明さがなくなり、枯れた色調になり、抽出直後に染めた方が深みのある色調になった。

3 染色物の耐光堅ろう度

この結果については表4に記した。

お わ り に

以上のように染色条件の変化により多数の深みのある色が得られた。むしろ蒸留残渣の方が深みのある色に染まり、染料としてすぐれていると云えるかもしれない。染料の保存については蒸留後の葉をそのまま染料として保存して使用しても発色に支障がなかった点も特筆すべきことであろう。

また香料抽出後の葉で染めた場合でも、糸に香料の香りがほのかに残り、製品になった場合、色のみならず、香りも楽しめるという特徴が得られると思われる。今回の試験により香料抽出時の廃物である芳樟の蒸留残渣が植物染料として非常にすぐれた資源であることがわかった。

引 用 文 献

- 1) 山崎青樹 草木染 美術出版社(1974)
- 2) 東大林産化学教室編
林産化学実験書176 産業図書(1965)
- 3) 上村六郎 日本の草木染43
京都書院(1966)
- 4) 杉尾孝一 昭48鹿児島工試報告9.26
(1964)