技術資料

キハダの葉によるニホンジカ革染色方法の検討(第一報)

山崎 陽平[*1)]

A study on dyeing method of Japanese deer leather using phellodendron amurense leaf (1st Report)

YAMAZAKI Yohei[*1)]

持続可能な社会の構築及び県内産業振興のため，キハダ及びニホンジカの未利用部位の有効活用の検討を進めている．本報ではキハダ葉によるニホンジカ革の染色方法を検討した．

硫酸アルミニウムカリウムの前処理の有無を変化させることで，灰色と黄色に染め分けることができた．染色時間を変えることで，黄色はキハダ内皮のようなあざやかな黄色から，暗みをおびた黄色に染め分けることができ，染色時間が一定時間を超えると薄くなる傾向があった．

1. 緒言

1.1 キハダ

キハダは，ミカン科キハダ属の落葉高木で雌雄異株，葉は羽状複葉で対生であることが知られている[1)]．内皮はオウバクという生薬で，消炎，鎮静，健胃等の薬効があり，奈良では吉野地方発祥の胃腸薬「陀羅尼助丸」に配合されていることで長年親しまれてきた．しかしながら，キハダの内皮以外が産業利用されている例は少なく,「キハダの木の未利用部位」が存在している．また，平成 30 年度のオウバク使用量のうち，99 %は中国からの輸入[2)]であり，供給途絶リスクが顕在化している．これらの課題を解決するためには，未利用部位に新たな価値を見出し，キハダの木の価値を上げ，国内での生産意欲を高めるための取組を進めていく必要がある．

1.2 ニホンジカ革

近年ニホンジカの生息数の増加に伴い，農林業への被害等が社会問題化し，捕獲が進められているが，捕獲されたニホンジカの皮はほとんど廃棄されている．奈良県の鹿革の出荷高は，全国シェアの 95 %(出典：奈良県宇陀市 HP)であり，奈良の地場産業として鹿皮のなめしが根付いているが，原料のほとんどを輸入に頼っている．生産者からの聞き取りによると，近年は鹿皮の輸入制限があり，十分な量の鹿皮を確保できていないため，国内で確保できる鹿皮の利用方法について検討する必要がある．

以上の背景から，キハダやニホンジカ皮の未利用部位の有効利用方法を検討することは，持続可能な社会の構築だけでなく，県内産業振興のためにも，着実に進める必要がある．そこで今回は,「キハダの葉によるニホンジカ皮の染色方法」の結果について報告する．

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 ニホンジカ革

試料のニホンジカ革は三重県で捕獲され，奈良県宇陀市でなめし加工を行った「吟付の白革」及び「吟無の白革」(図 1 いずれも奈良産業(株)より購入)を用いた. 天然皮革である鹿革は部位によって傷や変色が生じているが，なるべくひっかき傷や色むら等のない部分を大きさ約 50 ㎜× 50 ㎜に裁断し実験に供した.

図 1 ニホンジカ革

[*1)] 繊維・毛皮革・高分子グループ

2.1.2　各種繊維

JIS L 0803 に規定される試験用添付白布の綿，毛，絹，ナイロン，ポリエステル，アクリルを約 50 mm×50 mm に裁断し実験に供した.

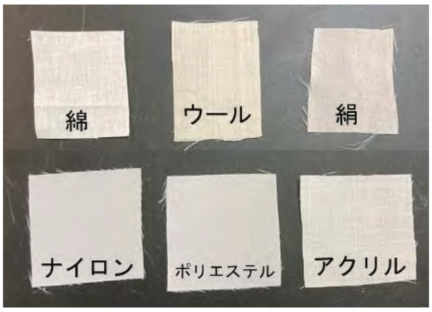

図 2　各種繊維

2.1.3　キハダの葉

キハダの葉は令和４年６月に奈良市矢田原町で伐採後に収穫し，水洗した後，使用までは冷凍保存，その都度解凍し実験に供した．解凍後は水分を拭きとってミルミキサーに入れ途中撹拌しながら合計約１分間かけ，細かくした葉の約 20 倍量の蒸留水を加え, ガスコンロで約１時間加熱した. 得られた液体は粘性があったため, JK ワイパー150-S(日本製紙クレシア製)により一次ろ過した．さらに，残渣に約 10 倍量の蒸留水を加えて，約 30 分加熱し，同様の方法でろ過した．一次ろ過で得られたろ液を混合し，定量濾紙 No.5B(ADVANTEC)により二次ろ過し，ろ液を得た．さらにこのろ液を加熱濃縮した後，凍結乾燥機(EYELA FD-2100)で凍結乾燥して得た粉末を実験に供した．これをキハダ葉染料と称することとする.

2.2　キハダ葉染料によるニホンジカ革の染色

2.2.1 媒染処理

0.5%の硫酸アルミニウムカリウム水溶液を約 50℃まで昇温し，完全に溶解したことを確認した後，試料を浸し，約 50 ℃で 1 時間静置を行った．以後，この処理を媒染処理と称することとする. 媒染処理をしない場合は, 約 50 ℃の蒸留水に試料を浸し，１時間静置した.

2.2.2 媒染剤と pH の色彩への影響

染料濃度が 2.0 g/L の染料 200 ml をビーカーに入れ，恒温水槽(ISUZU 製 GTA-135)に入れた．液温が約 50 ℃に達した後，塩酸と炭酸水素ナトリウムを用い，pH 4～5，pH 6～7，pH 7～8 の 3 種類の pH の染色液を作成した．この 3 種類の染色液に媒染処理有の吟無白革と媒染処理無の吟無の白革をポリプロピレン製の紐でつるし，それぞれが密着しないように染色液に浸した．1 時間染色した後，ビーカーから試料を取り出し，水洗した後，自然乾燥させた.

染色後、紫外・可視分光光度計(日本分光株式会社製, V-650 型)で測定し，L*a*b*値を求めた．また，表面反射率(R)を 400 nm から 780 nm の範囲で 1 nm 毎に測定し，その反射率から表面濃度 K/S 値を，クベルカ・ムンクの次式[3]を使って求めた.

$$(K/S)_\lambda = (1-R_\lambda)^2/2R_\lambda$$

2.2.3 染料濃度および染色時間（～5 時間）の影響

染料濃度が 0.5 g/L，1.5 g/L，3 g/L の染料 200 ml をビーカーに入れ，恒温水槽(ISUZU 製 GTA-135)に入れた．液温が約 50 ℃に達した後, 炭酸水素ナトリウム 1 g を入れ,pH 8 程度に調整した．3 種類の濃度の染色液に，媒染処理した白革 3 枚をポリプロピレン製の紐でつるし，それぞれが密着しないよう浸した．所定の時間(1 時間，3 時間,5 時間)染色した後，ビーカーから試料を取り出し，水洗した後，自然乾燥させた.

染色後，紫外・可視分光光度計(日本分光株式会社製, V-650 型)で測定し，K/S 値及び L*a*b*値を求めた.

一連の操作を「吟付の白革」および「吟無の白革」について行った.

2.2.4 染色時間（～30 時間）の影響

染料濃度が 2.0　g/L の染料 200 ml をビーカーに入れ, 恒温水槽(ISUZU 製 GTA-135)に入れた．液温が約 50 ℃に達した後，炭酸水素ナトリウム 1 g を入れ,pH 8 程度に調整した．染色液を 7 つ用意し，媒染処理した吟無白革 1 枚をそれぞれのビーカーにポリプロピレン製の紐でつるして浸した．所定の時間(1 時間，2 時間，4 時間，6 時間，14 時間，22 時間，30 時間)染色した後，ビーカーから試料を取り出し，水洗した後，自然乾燥させた.

染色後，紫外・可視分光光度計(日本分光株式会社製, V-650 型)で測定し，K/S 値及び L*a*b*値を求めた.

2.3 各種繊維に対する染着性

染料濃度が 2.0 g/L の染料 200 ml をビーカーに入れ，液温が約 60 ℃に達した後，炭酸水素ナトリウム 1 g を入れ,pH 8 程度に調整した．媒染処理した添付白布(綿，毛，絹，ナイロン，ポリエステル，アクリル)を染色液に浸し，約 60 ℃で 3 時間染色した後，ビーカーから試料を取り出し，水洗した後，自然乾燥させた.

染色後，紫外・可視分光光度計(日本分光株式会社製, V-650 型)で測定し，L*a*b*値を測定した.

3. 結果及び考察

3.1　媒染剤と pH の色彩への影響

実験方法 2.2.2 の結果を図 3，図 4 に示す．表面濃度は K/S 値の総数であるトータル K/S 値で評価した.

媒染処理の有無による違いとして，処理有の方が表面濃

度を表すK/S値が大きく(図3)かつ，黄色系の色を表すb*値が大きく(図4)なった. L*値は染色前の吟無白革では95.0,その他は69.2～77.8であった.

pHの変化による違いとして，K/S値については，処理有の場合はpHが高いほど増加し,処理無の方はpHが高いほど低下した．b*値については，処理有の場合はpHが酸性の場合よりも中性～アルカリ性の方が高くなった．処理無の場合は酸性の場合よりも中性～アルカリ性の方が低くなった.

見た目は，媒染処理有の方が黄色で，処理無の方は灰色であった．媒染処理をした方が濃くかつ，ムラが少なく染色できていたため，以後は媒染処理有でpHは8前後で実験を行うこととした.

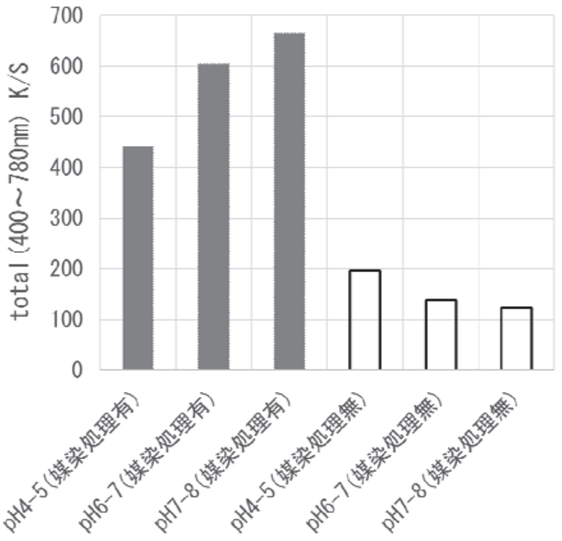

図 3　媒染処理とpHを変化させた場合のtotal K/S値(吟無白革)

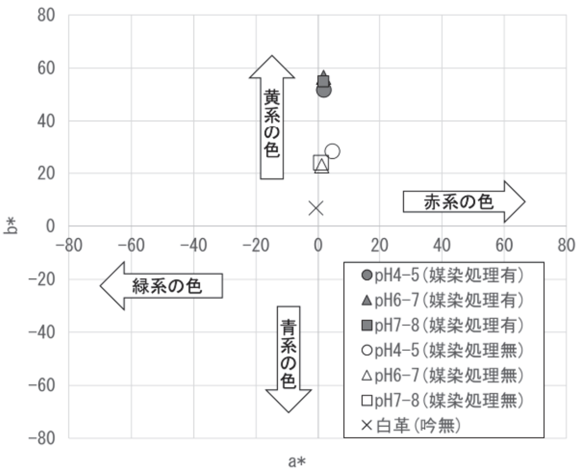

図 4　媒染処理とpHを変化させた場合のa*b*色度(吟無白革)

3.2 染料濃度および染色時間(～5時間)の影響

実験方法2.2.3の結果を図5～図8に示す．表面濃度はK/S値の総数であるトータルK/S値で評価した.

染料濃度が濃くなれば，K/S値が高くなり(図5，図6),黄色系の色であるb*値が高くなった(図7，図8，表2，表3)．染色時間が1～3時間では染色時間が長くなるほどK/S値及びb*値は高くなったが, 3～5時間では大きな変化はなかった. 吟付よりも吟無の方がK/S値は高くなったが, a*b*値は大きく変わらなかった．L*値は染色前の吟付白革では96.3,その他は70.0～88.5であった.染色時間でのK/S値の変化の傾向は吟付・吟無で大きな変化はなかった.

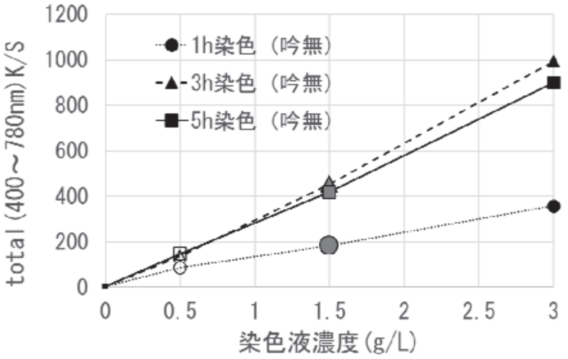

図 5　染色液の濃度を変化させた場合のtotal K/S値(吟無白革)

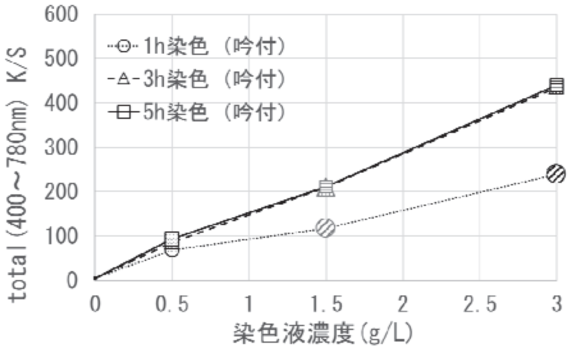

図 6　染色液の濃度を変化させた場合のtotal K/S値(吟付白革)

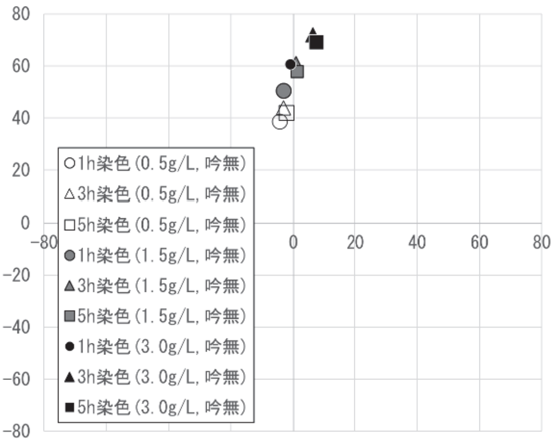

図 7　染色液の濃度を変化させた場合のa*b*色度(吟無白革)

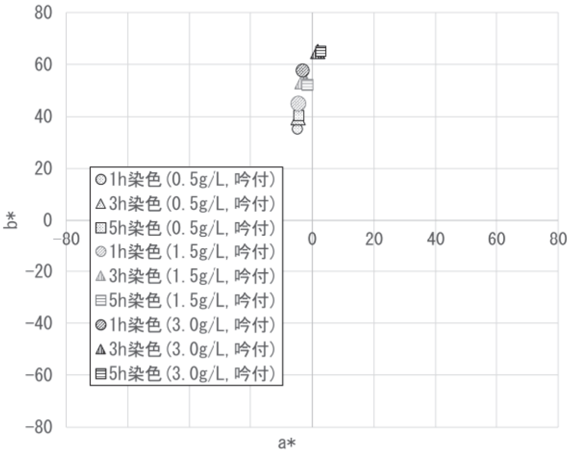

図 8　染色液の濃度を変化させた場合の a*b*色度（吟付白革）

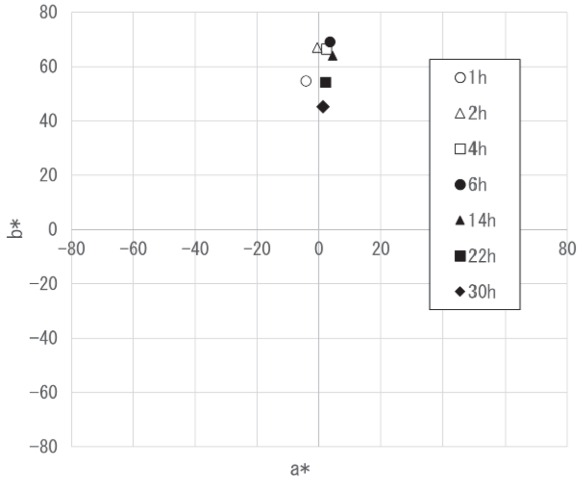

図 10　染色時間を変化させた場合の a*b*色度（吟無白革）

3.3 染色時間(〜30 時間)の影響

実験方法 2.2.4 の結果を図 9〜図 11 に示す.

図 9 から，トータル K/S 値は染色時間が 14 時間まで増加し，22 時間染色以降は減少した．図 10 及び表 4 から b*値は 6 時間染色まで増加傾向であったが，14 時間以降は減少した．見た目として，14 時間染色までは表面濃度が濃くなるが，14 時間染色以降は黄色に暗みがおびていた.

この理由を図 11 の各波長の K/S 値から確認する．1〜6 時間染色の場合は, 黄色の波長(550〜590 nm 付近)がほとんど反射されているため，黄色が濃く見える一方，14 時間以降は黄色の波長が吸収され始めるのに加え，紫や青系の波長(400〜500 nm 付近)の反射が増加するため, 黄色の割合が減り，暗みが混ざるように見えるようになったと考えられる．なお L*値は 68.9〜83.9 であった.

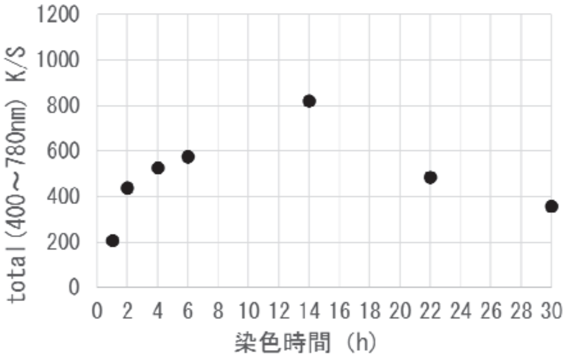

図 9　染色時間を変化させた場合の total K/S 値（吟無白革）

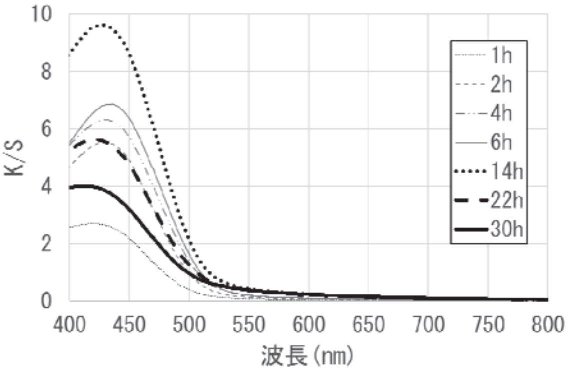

図 11　染色時間を変化させた場合の波長毎の K/S 値（吟無白革）

3.4 各種繊維に対する染着性

実験方法 2.3 の結果を図 12 に示す.

図 12 から, タンパク質繊維であるウールと絹によく染まった．次に染まりやすかったのはナイロン，綿であり，ポリエステルやアクリルは染まりにくかった.

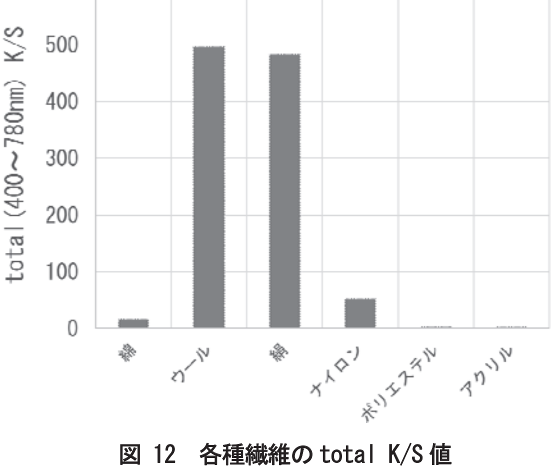

図 12　各種繊維の total K/S 値

4. 結言

本研究での主な結果は次のとおりである．

1)　硫酸アルミニウムカリウムの前処理の有無を変化させることで，灰色と黄色に染め分けることができる．
2)　黄色に染める場合，染料濃度の増加に伴い濃く染色できるが，染色時間がある一定の時間を超えると薄くなっていく．
3)　染色時間を長くすると黄色味が増すだけでなく，暗みが混ざってくるため，鮮やかな黄色から暗みをおびた黄色まで染め分けることができる．
4)　吟付，吟無では吟付の方が染まりにくかった．
5)　タンパク質系の繊維に濃く染まった．

参考文献

1)　水野瑞夫, 太田順康, くらしの薬草と漢方薬ーハーブ･民間薬・生薬ー, 新日本法規出版(株), 2014
2)　山本豊，笠原良二，平雅代，武田修己，樋口剛央，山口能宏，白鳥誠，佐々木博，日本漢方生薬製剤協会　生薬委員会，日本における原料生薬の使用量に関する調査報告(2), 生薬学会誌，75(2),89-105,2021
3)　納谷嘉信，産業色彩学，(株)朝倉書店，1980