

## カキポリフェノールの濃染化と光退色抑制

三木 靖浩<sup>\*1)</sup>, 辻坂 敏之<sup>\*1)</sup>, 若子 倫菜<sup>\*2)</sup>, 安田 則彦<sup>\*1)</sup>, 濱崎 貞弘<sup>\*3)</sup>  
織田 博則<sup>\*4)</sup>, 桔梗谷 正<sup>\*5)</sup>, 辻野 孝<sup>\*6)</sup>, 中土井 雄<sup>\*6)</sup>

### Deep Dyeing by Kaki-Polyphenol and Control of Light Fading

MIKI Yasuhiro<sup>\*1)</sup>, TSUJISAKA Toshiyuki<sup>\*1)</sup>, WAKAKO Rina<sup>\*2)</sup>, YASUDA Norihiko<sup>\*1)</sup>, HAMASAKI Sadahiro<sup>\*3)</sup>  
ODA Hironori<sup>\*4)</sup>, KIKYODANI Tadashi<sup>\*5)</sup>, TSUJINO Takashi<sup>\*6)</sup>, NAKADOI Masaru<sup>\*6)</sup>

カキポリフェノールを用いて 100℃未満の温度で綿布を濃染化し、紫外線照射による光退色を抑制することを目的とし、染着濃度に及ぼすカチオン化剤の効果ならびに柿渋の光退色に及ぼす酸化防止剤や紫外線吸収剤の効果等について検討した。その結果、カキポリフェノールによる綿布の濃染化には、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを主成分とするカチオン化剤が有効であり、カキポリフェノールの重量に対し 1.0~1.5 倍の重量の自動酸化防止剤やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤を含有させることによって、紫外線による光退色速度を時間あたり 0.05%程度まで小さくできることがわかった。

#### 1. 緒言

カキポリフェノールとは、カキの果実に含まれる渋み成分であるカキタンニンのことである。カキタンニンは、化学的にはプロアントシアニジンポリマー、すなわちポリフェノール重合体である<sup>1)</sup>ことから、カキポリフェノールと呼ばれ、日本では従来から柿渋と呼ばれている。カキポリフェノールはタンパク質と強固に結合するため、アルコール飲料の発酵後のにごりを除去するのに用いられてきた。また、天然のカキポリフェノールは時間とともに縮重合して不水溶性のポリマーとなり、渋み成分が防虫効果や抗菌効果などを生むため、木材用の塗料のみならず繊維素材への染料としても使用されてきた。しかしながら、カキポリフェノールを染料として用いた場合、酸性・アニオン染料であることから、綿繊維に対しカキポリフェノールは容易に染着せず、110℃以上の高温高压状態にすることによって綿布に染着するようになる。また、カキポリフェノールは、他の天然染料と同様に紫外線を長時間照射すると、カキポリフェノールの色褪せが進行する。この耐光堅ろう性の悪さが繊維製品への適用を限定的なものとしている。

そこで、本研究では、カキポリフェノールを用いて 100℃未満の温度で綿布を濃染化し、紫外線照射による光退色を抑制することを目的とし、染着濃度に及ぼすカチオン化剤の効果、染着濃度に及ぼす染液の水素イオン濃度の影響、カキポリフェノールの平均分子量に及ぼす染液の水素イオン濃度の影響、ならびにカキポリフェノールの光退色に及ぼす酸化防止剤、一重項酸素脱活性化剤や紫外線吸収剤の効果について検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 綿布の濃染化

綿布には、JIS 染色堅ろう度試験用 (JIS L 0803 準拠) の単一繊維綿布を使用した。カチオン化剤には、表 1 に示すような 7 種類のものを使用した。水酸化ナトリウム 10g/L と種々のカチオン化剤 40g/L の水溶液中で 70℃-60 分間、洗浄およびカチオン化処理した。酢酸 2mL/L によって中和処理した後、カキポリフェノール 10g/L による染色を行った。カキポリフェノールには石井物産株式会社製の粉末を使用した。カキポリフェノール水溶液の水素イオン濃度 (pH 値) は、約 4 の酸性水溶液である。カキポリフェノール水溶液の pH 値が綿布の濃染化に与える影響について検討するため、炭酸ナトリウムを用いて水素イオン濃度 pH 値が 7 の中性水溶液および pH 値が 9 のアルカリ性水溶液を調製し、それぞれ 80℃-30 分間、染色処理した。染色処理後に脱水および自然乾燥した綿布を 65mm×

表 1 綿布の濃染化に使用したカチオン化剤

	物質名称
A	アミン塩酸塩重合体 (1 級)
B	ジアルギンメチルアンモニウムクロリド <sup>*</sup> 重合体 (4 級)
C	ジアルギンメチルアンモニウムクロリド <sup>*</sup> 重合体 (4 級)
D	3 級アミン塩酸塩 4 級アンモニウム塩共重合体
E	グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド <sup>*</sup> (4 級)
F	ホリアミン誘導体
G	グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド <sup>*</sup> 系

<sup>\*1)</sup> 繊維・高分子技術チーム <sup>\*2)</sup> 現：金沢大学理工研究領域機械工学類機能設計研究室 <sup>\*3)</sup> 奈良県農業総合センター  
<sup>\*4)</sup> 大阪教育大学教育学部家政教育講座被服学研究室 <sup>\*5)</sup> 三精塗料工業(株) <sup>\*6)</sup> (株)クロスライン

120mm の大きさに切断し、分光反射率測定ならびに JIS 規格 L 0842 に準拠したカーボンアーク灯光による耐光性試験を実施した。

耐光性試験には、JIS 規格 L 0824 に対応したスガ試験機株式会社製 FAL-5 型フェードテスターを使用した。耐光性試験時間を 5hr, 10hr, 20hr および 40hr とした。耐光性試験前後の染着濃度を測定するため、株式会社日立製作所製 C-2000 型カラーアナライザーを用いて、400~700nm の波長域において 20nm ごとの分光反射率 (R, R') を測定した。各波長における分光反射率を 1 式に代入して、その積算値を染着濃度 (Total K/S 値) として算出した。

$$\text{Total K/S} = \sum \{ (1-R)^2 / 2R - (1-R')^2 / 2R' \} \quad (1)$$

R : 柿渋染め処理後の綿布の分光反射率

R' : 柿渋染め処理前の綿布の分光反射率

## 2.2 カキポリフェノールの平均分子量の測定

カキポリフェノールの渋み成分は、縮合型タンニンであるとされており、エピカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガレートおよびエピガロカテキンガレートの 4 種類のカテキンユニットが連結した重合体であるとされている<sup>1)</sup>。また、カキポリフェノールは平均分子量 13,800 程度の高分子材料であろう<sup>2)</sup>と言われており、水に容易に溶解する理由については不明な点が多い。

カキポリフェノール水溶液の水素イオン濃度 (pH 値) の変動にともなうカキポリフェノールの平均分子量の挙動について検討するため、日本ウォーターズ株式会社製 Water600 型 GPC 分析システムを用いて、カキポリフェノールの平均分子量を測定した。標準試料には、分子量 22,600 および分子量 57,000 のポリエチレンオキシド、分子量 290.3 のエピカテキン、分子量 458.4 のエピカテキンガレート、ならびに MALDI-TOFMS 法によって測定した分子量 4,188 のカキポリフェノールを用いた。カキポリフェノール水溶液に炭酸ナトリウムを添加し、pH 値 7.9, 11 のカキポリフェノール水溶液を調製した。なお、カキポリフェノール水溶液の濃度を 1,000ppm とした。

## 2.3 樹脂フィルムの作製と光退色評価

石井物産株式会社製のカキポリフェノール粉末と、酸化防止剤、一重項酸素脱活性化剤、もしくは紫外線吸収剤とを含有した樹脂フィルムを調製した。使用した酸化防止剤、一重項酸素脱活性化剤、紫外線吸収剤は、表 1 のとおりである。ポリエチレン (PE) 製のポリピンにトルエンとエタノールとの混合溶剤を投入し、光退色抑制剤を  $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  加え、あらかじめ自動乳鉢で微粉砕した柿渋粉末を 20g/L を加えた。その後、使用した溶剤重量の 16wt% のポリビニルブチラール (PVB) 樹脂を加え、ローラーミルによる混合を 24 時間以上実施した。この溶液をポリエチ

レンテレフタレート (PET) のベースシート上に垂らし、乾燥後の PVB フィルムの厚みが約 0.2mm となるようにアプリケーションでクリアランスを調整して、カキポリフェノールを含有した PVB フィルムを作製した。ベースシートから剥離した PVB フィルムを、温度 20°C 湿度 60% の恒温恒湿室内の暗所で 60 時間以上放置し、乾燥した。同様な方法で、参照フィルムとしてカキポリフェノールを含有しない PVB フィルムを作製した。乾燥した PVB フィルムを 65mm × 120mm の大きさに切断し、吸光度測定ならびに JIS 規格 L 0842 に準拠した紫外線カーボンアーク灯光による耐光性試験を実施した。耐光性試験には、スガ試験機株式会社製 FAL-5 型フェードテスターを使用した。

耐光性試験前および 40 時間毎の耐光性試験後に、株式会社島津製作所製 UV-3100 型自記分光光度計を用いて、波長範囲 200~900nm の波長領域において 1nm 毎の吸光度を測定した。2 式を用いて、測定した各波長の吸光度を積算し、3 式を用いて耐光性試験前後の積算吸光度の変化から柿渋の光退色率を算出した。また、80~280 時間における各耐光性試験時間に対する光退色率を直線で近似し、その傾きを光退色速度とした。

表 2 酸化防止剤、一重項酸素脱活性化剤、紫外線吸収剤

種別	名称
自動酸化防止剤	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール
自動酸化防止剤	4,4-チオビス(6-tert-ブチル)-m-クレゾール
自動酸化防止剤	2,2-ジ-メチルピンス(6-tert-ジメチル)-p-クレゾール
一重項酸素脱活性化剤	1,4-ジ-アサヒシクロ[2,2,2]オクタン
紫外線吸収剤	サリチル酸-p-オクチルフェニル
紫外線吸収剤	2-(2-ベンゾトリアゾール)-p-クレゾール

$$\Sigma \text{Abs}(k') = \Sigma \text{Abs}(k) \cdot (0.2/t(k)) - \Sigma \text{Abs}(r) \cdot (0.2/t(r)) \quad (2)$$

$\Sigma \text{Abs}(k')$  : カキポリフェノールの積算吸光度

$\Sigma \text{Abs}(k)$  : カキポリフェノール含有 PVB フィルムの積算吸光度

$\Sigma \text{Abs}(r)$  : 参照 PVB フィルムの積算吸光度

$t(k)$  : カキポリフェノール含有 PVB フィルムの厚さ (mm)

$t(r)$  : 参照 PVB フィルムの厚さ (mm)

光退色率 (%)

$$= (1 - \text{試験後の } \Sigma \text{Abs}(k') / \text{試験前の } \Sigma \text{Abs}(k')) \times 100 \quad (3)$$

## 3. 結果及び考察

### 3.1 染着濃度に及ぼすカチオン化剤の効果

図 1 は、紫外線照射時間と、pH 値 9 のカキポリフェノール水溶液によって染色した綿布の染着濃度との関係を示したものである。いずれのカチオン化剤においても紫外線の照射時間の増加とともに染着濃度はほぼ直線的に減

少していることがわかる。すなわち、カキポリフェノールによって染色した綿布の褐色は、紫外線照射時間の増加とともに退色していくことがわかる。また、カチオン化剤Eを用いた場合の染着濃度が最も大きいことから、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド系のカチオン化剤を用いることによって、80℃の温度で綿布を濃染化することが可能である。しかしながら、染着濃度が大きいカチオン化剤の方が、照射時間に対する染着濃度の減少割合、すなわち光退色速度も大きくなっている。

図2は、綿布の濃染化が期待できるカチオン化剤Eの量を5g/L~80g/Lまで変化させ、カチオン化処理した後に染色した綿布の染着濃度(Total K/S値)とカチオン化剤Eの量との関係を示したものである。図2からわかるように、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドをカチオン化剤として用いた場合、いずれの紫外線照射時間でも5g/L~80g/Lまでのカチオン化剤量でほぼ直線的に染着濃度が増加している。

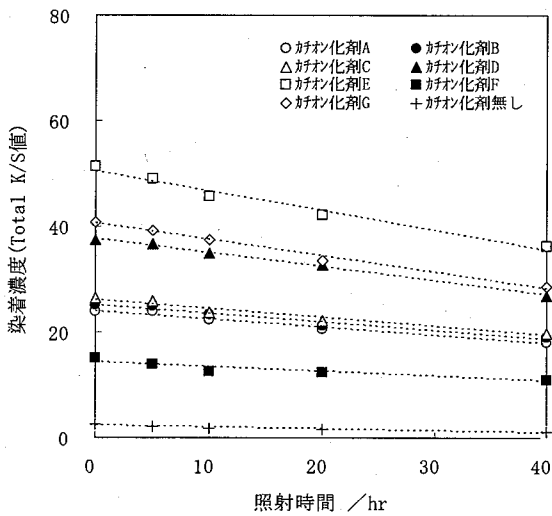


図1 紫外線照射時間と染着濃度との関係(1)

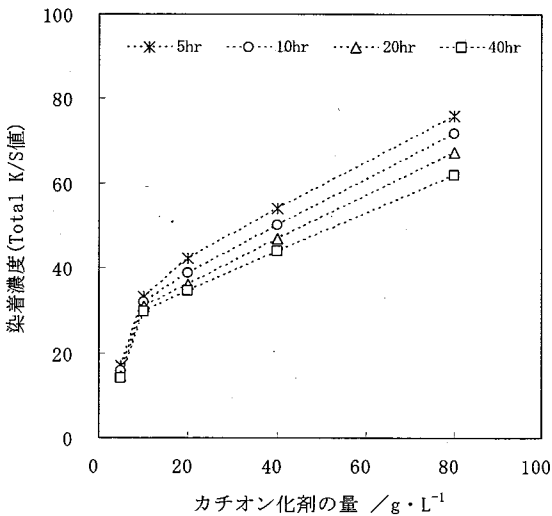


図2 カチオン化剤の量と染着濃度との関係

### 3.2 染着濃度に及ぼすカキポリフェノール水溶液の水素イオン濃度の影響

図3は、紫外線照射時間と、pH値4, 7および9のカキポリフェノール水溶液によって染色した綿布の染着濃度との関係を示したものである。図3から、カキポリフェノール水溶液のpH値が大きいほど、染着濃度も大きくなっていることがわかる。また、カキポリフェノール水溶液のpH値が4および7の場合、紫外線照射5時間後において染着濃度は増大した後、紫外線照射時間の増大とともに染着濃度が減少している。一方、カキポリフェノール水溶液のpH値が9の場合、紫外線照射時間の増大とともに染着濃度は減少していることがわかる。さらに、紫外線照射時間に対する染着濃度の減少割合、すなわち光退色速度は、カキポリフェノール水溶液のpH値に依存していない。

カキポリフェノールのようなタンニンだけでなく、多くのポリフェノールはフェノール性水酸基による強い還元力を有する<sup>1)</sup>。還元力を有する水酸基は、一度酸化されると酸化促進剤として作用し、徐々に酸化物の割合が増加すると、褐変として認識されるようになる。染液のpH値が4およびpH7の場合、紫外線照射初期において染着濃度が増大するのは、酸化型のカキポリフェノールが増加するためであると考えられる。

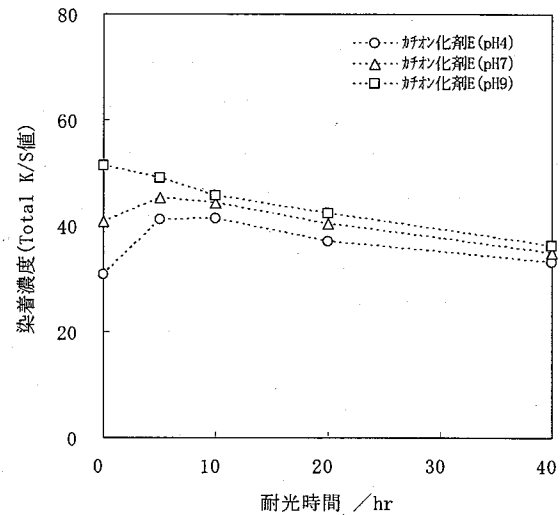


図3 紫外線照射時間と染着濃度との関係(2)

### 3.3 カキポリフェノールの平均分子量に及ぼす水素イオン濃度の影響

標準試料において、検出に要する保持時間とカキポリフェノールの平均分子量の対数値との間には、4式が成り立つものと仮定できた。

$$\text{平均分子量の対数} = 7.8292 \cdot (\text{保持時間})^{-0.456} \quad (4)$$

カキポリフェノール水溶液のpH値とカキポリフェノールの平均分子量との関係を、図4に示す。図4には、pH

値 4 および 11 のカキポリフェノール水溶液の外観写真, ならびに pH11 のカキポリフェノール水溶液を塩酸によって pH 値 4 に再度調整した水溶液の外観写真を示す. 図 4 からわかるように, カキポリフェノール水溶液の pH 値が 4 から 11 まで増大するとともに, カキポリフェノールの平均分子量は約 7,620 から約 4,750 まで減少している.

pH 値の増大にともないカキポリフェノール分子の数が増加し, 水溶液中のカキポリフェノール分子のモル濃度が増加したものと考えられる. その結果, 図 3 に示したように, 染液の pH 値が大きいほどカキポリフェノールによって染色した綿布の染着濃度も大きくなるものと考えられる. また, pH 値の増大にともないカキポリフェノール水溶液は濃色化している. カキポリフェノール分子は, エピカテキン, エピガロカテキン, エピカテキンガラートおよびエピガロカテキンガラートの 4 種類のカテキンユニットが連結した重合体である<sup>1)</sup>ことを考慮すると, 上記 4 種類のカテキンユニットを 1 ユニットとした高分子が会合した状態のカキポリフェノールの一部が, 解離することによって, 平均分子量が減少しているものと考えられる.

図 4 からわかるように, pH11 のカキポリフェノール水溶液を塩酸によって pH 値 4 の酸性状態に戻すと, カキポリフェノールの平均分子量は約 4,870 の値を示し, 褐色の沈殿物を形成して, 水溶液は淡褐色の状態になっている.

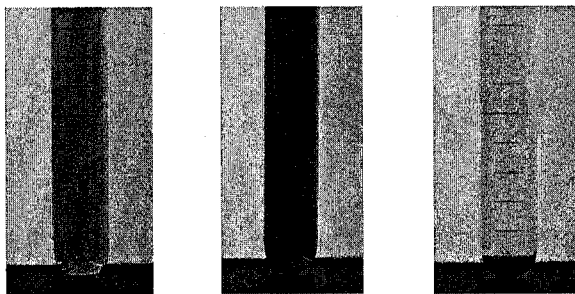
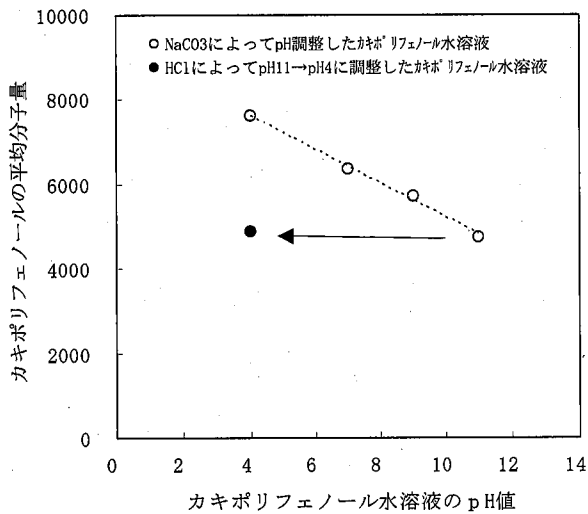


図 4 カキポリフェノールの平均分子量と外観

### 3.4 カキポリフェノールの光退色に及ぼす酸化防止剤、一重項酸素脱活性化剤、紫外線吸収剤の効果

表 2 に記載した自動酸化防止剤, 一重項酸素脱活性化剤もしくは紫外線吸収剤と, カキポリフェノールとを含有した PVB フィルムの耐光性試験時間と光退色率との関係を, それぞれ図 5, 図 6, 図 7 および図 8 に示す. 図 5 からわかるように, 自動酸化防止剤として 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(略号: HP1)を用いた場合, HP1 含有量の増加にともないカキポリフェノールを含有した PVB フィルムの光退色率は減少している. また, 図 6 からわかるように, 4,4-チオビス(6-tert-ブチル)-m-クレゾール(略号: HP2)や 2,2-ジメチレンビス(6-tert-ジメチル)-p-クレゾール(略号: HP3)の自動酸化防止剤でも, 自動酸化防止剤 HP1 の場合と同様な光退色率の挙動を示しており, いずれの自動酸化防止剤でも紫外線照射時間に対する光退色率の割合(光退色速度)にはほとんど差がない. 一方, 一重項酸素脱活性化剤として 1,4-ジアザビスシクロ[2,2,2]オクタン(略号: DABCO)を用いた場合, 図 7 からわかるように, 紫外線照射の初期に生じるカキポリフェノールの濃色化による光退色率の減少は抑制しているものの, 紫外線照射時間の増加にともなう光退色率の増加, すなわち光退色速度は, 光退色抑制剤を含有しないカキポリフェノール含有 PVB フィルムの光退色率とほとんど変わらない. 一重項酸素脱活性化剤として DABCO を用いた場合, 少量の含有量でカキポリフェノールの光退色速度は減少するものの, 含有量を増大しても退色速度の値はほとんど変化しない. DABCO は強アルカリ性を呈し, PVB フィルム中に分散したカキポリフェノールのカテキンユニットを解離させ, カキポリフェノールのモル濃度を増加させているものと考えられる. その結果, 切断されたカキポリフェノール分子の末端のフラボノイド骨格が, C 環にキノイド構造を有するフラボノールとなり, カキポリフェノールの光退色を促進させているものと思われる.

一方, 紫外線吸収剤としてサリチル酸-p-オクチルフェニル(略号: PE1), もしくは 2-(2-ベンゾトリアゾール)-p-クレゾール(略号: BT1)を用いた場合, 図 8 からわかるように, 紫外線照射の初期に生じるカキポリフェノールの濃色化を抑制することができないものの, 自動酸化防止剤 HP1, HP2, HP3 含有量の約 1/2mol の PE1 含有量もしくは BT1 含有量で光退色率は減少している. また, いずれの紫外線防止剤でも紫外線照射時間に対する光退色率の割合(光退色速度)にはほとんど差がない.

図 9 は, PVB フィルム中の光退色抑制剤の含有量と光退色速度との関係を示したものである. 図 9 からわかるように, 一重項酸素脱活性化剤 DABCO を PVB フィルムに含有した場合, 少量の含有量で光退色速度が 0.14%/hr まで減少するものの, その後, 含有量が 6wt%まで増加しても光退色速度が 0.11%/hr までしか減少していない.

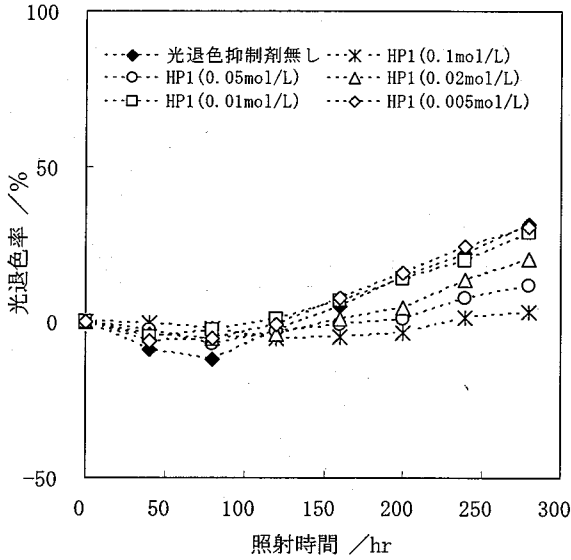


図5 紫外線照射時間と光退色率との関係(1)

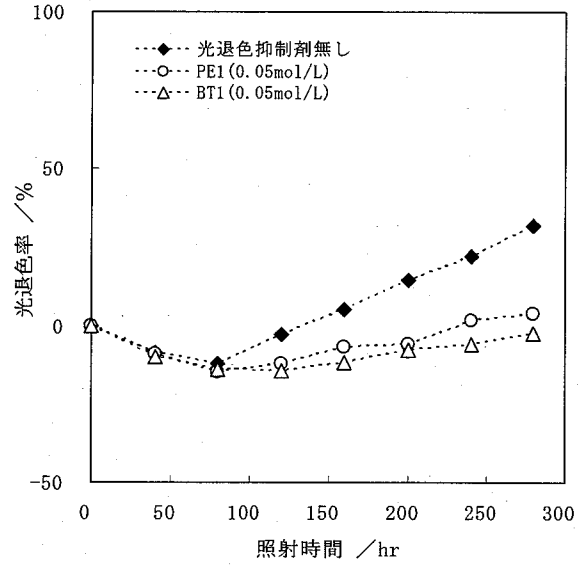


図8 紫外線照射時間と光退色率との関係(4)

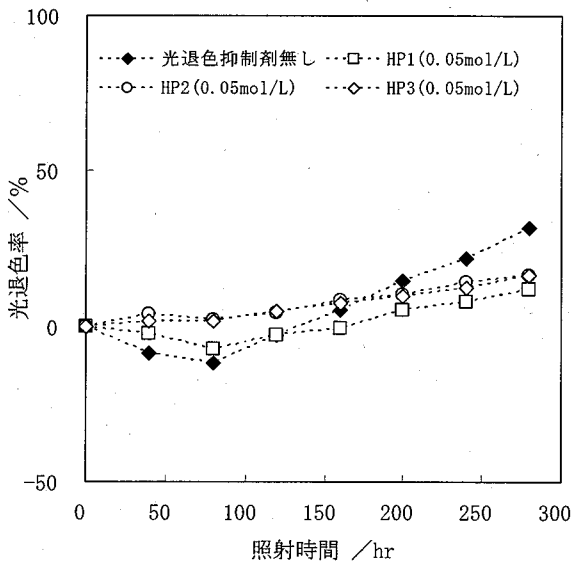


図6 紫外線照射時間と光退色率との関係(2)

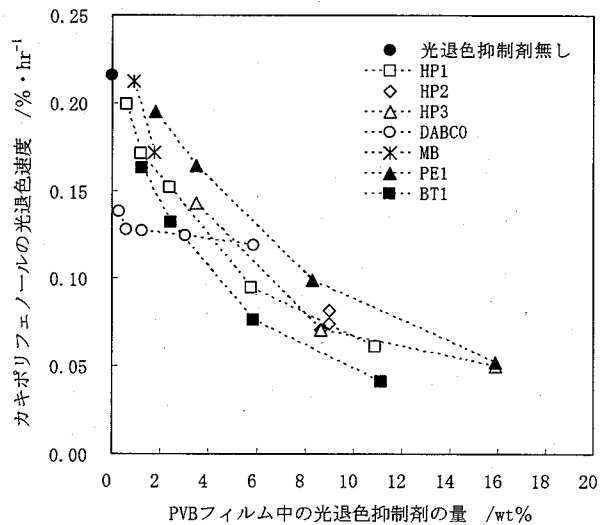


図9 光退色抑制剤の量と光退色速度との関係

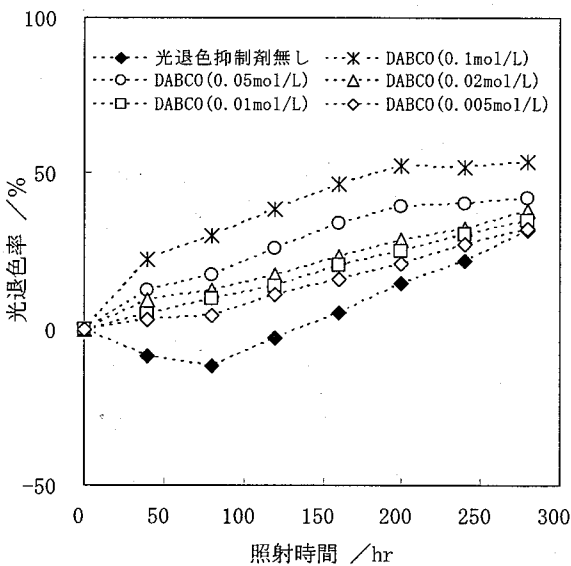


図7 紫外線照射時間と光退色率との関係(3)

図9中に記載した略号MBは、メチレンブルー(3,7-ビス(ジメチルアミン)フェノチアジニウムクロリド)であり、一重項酸素増感剤として使用した。MBをPVBフィルムに含有した場合、一重項酸素による光退色が促進するものと推察されたが、その効果を認めることはできなかった。逆にMBを含有したPVBフィルムは青色を呈し、1wt%程度の少量のMBを含有したPVBフィルムでもMBによるフィルター効果が発現し、カキポリフェノールの光退色を遅延させることができるものと考えられる。

一方、自動酸化防止剤であるHP1, HP2, HP3をPVBフィルムに含有した場合、いずれの自動酸化防止剤でも含有量の増加にともない光退色速度は減少し、約16wt%の含有量で約0.05%/hrまで光退色速度は小さくなっていることがわかる。PVBフィルム中のカキポリフェノールの含有量は約10wt%であることから、カキポリフェノール重量

の約 1.5 倍の自動酸化防止剤をカキポリフェノール近傍に存在させることができれば、カキポリフェノールの紫外線による光退色速度を 0.05%/hr まで減少させることができるものと考えられる。

フェニルエステル系の化合物であるサリチル酸-p-オクチルフェニル(略号: PE1)は、紫外線領域での吸収は小さい。しかしながら、一度、紫外線が照射されると 290~400nm 領域の吸収が増大し、紫外線を十分に照射した後はヒドロキシベンゾフェノン系の紫外線吸収剤と非常に類似した吸収スペクトルになる<sup>3)</sup>。フェニルエステル系の紫外線吸収剤は紫外線の照射によって光フリース転移を起こし、ヒドロキシベンゾフェノン系の紫外線吸収剤を生成し、紫外線を吸収し続ける。図 9 からわかるように、フェニルエステル系の PE1 を PVB フィルムに含有した場合、その含有量がカキポリフェノール重量の 1.5 倍まで増加すると、前述した HP1, HP2, HP3 の場合と同様、カキポリフェノールの紫外線による光退色速度を約 0.05%/hr まで小さくすることができる。

また、380nm 以下の紫外線領域を吸収する優れた紫外線吸収剤である 2-(2-ベンゾトリアゾール)-p-クレゾール(略号: BT1)を PVB フィルムに含有した場合、PVB フィルム中への含有量が増加するにつれてカキポリフェノールの光退色速度は減少し、その含有量がカキポリフェノール重量と同量の 10wt% まで増加すると、カキポリフェノールの紫外線による光退色速度を約 0.05%/hr まで小さくすることができる。このことから、カキポリフェノールの光安定化には、自動酸化防止剤やフェニルエステル系の紫外線吸収剤よりも、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤の方が優れていることがわかる。

#### 4. 結言

カキポリフェノールを用いて 100°C 未満の温度で綿布を濃染化し、紫外線照射による光退色を抑制することを目的とし、染着濃度に及ぼすカチオン化剤の効果、染着濃度に及ぼす染液の水素イオン濃度の影響、カキポリフェノールの平均分子量に及ぼす染液の水素イオン濃度の影響、ならびにカキポリフェノールの光退色に及ぼす酸化防止剤、一重項酸素脱活性化剤や紫外線吸収剤の効果について検討した。その結果、次のような結果を得た。

- (1) グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド系のカチオン化剤を用いることによって、80°C の温度で綿布を濃染化することが可能であることがわかった。
- (2) カキポリフェノール水溶液の水素イオン濃度と綿布の染着濃度との関係について検討した結果、カキポリフェノール水溶液の pH 値が大きいほど、染着濃度も大きくなるが、カキポリフェノール水溶液の pH 値が大きいほど、紫外線照射時間に対する染着濃度の減少割合、すなわち光退色速度も大きくなっていった。

- (3) 自動酸化防止剤やフェニルエステル系の紫外線吸収剤の量をカキポリフェノール重量の 1.5 倍まで増加することによって、カキポリフェノールの紫外線による光退色速度が約 0.05%/hr まで小さくなることがわかった。
- (4) ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤の量をカキポリフェノールと同量まで増加することによって、カキポリフェノールの紫外線による光退色速度が約 0.05%/hr まで小さくなることがわかった。

MALDI-TOFMS 法によるカキポリフェノールの平均分子量測定にご協力いただきました。熊本大学大学院薬学教育部の矢原正治准教授に深く感謝申し上げます。なお、本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 地域イノベーション創出総合支援事業 重点地域研究開発推進プログラム(地域ニーズ即応型)の助成を受け、平成 21 年度に実施した成果の一部である。ここに記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) T. Matsuo, "Journal of the Japan Association of Food Preservation Scientists", Vol.34, No.3, 2008.
- 2) T. Matsuo and S. Ito. "Agric. Biol. Chem.", 42, 1978.
- 3) H. Oda and A. Sugiyama, "Osaka Kyoiku University Report", Vol.56, No.2, 2008.