

〈一般研究課題〉 クスノキ染色布の悪臭消臭能力に及ぼす葉の  
乾燥方法の影響

助成研究者 大同大学 颯田 尚哉



## クスノキ染色布の悪臭消臭能力に及ぼす葉の 乾燥方法の影響

颯田 尚哉  
(大同大学)

## Effect of drying method on deodorizing function of cotton fabric dyed with camphor tree leaves

Naoya SATTA  
(Daido University)

### Abstract :

Merits of camphor tree such as wood, cabinetwork, herbal medicine and celluloid raw material were recognized broadly and used frequently, in Japan. But recently, utilization is slumping. Redevelopment of application of camphor tree is needed for protection of environment and sustainable recycle.

The purpose of this study was to find out 2-way utilization. One is that camphor oil can be extracted by distilling the leaves of the camphor tree with steam, and the other is that cotton fabric dyed with resultant liquid obtained at the same time, have effect on ammonia deodorization.

Quantitative analysis of camphor included in extracts of freeze-drying leaves and air-drying sprig was carried out by the gas chromatograph-mass spectrometry. There were leaves products that contained more than 2 times of the amount of camphor in sprig. The level of odor in the extracts of leaves and sprig were estimated by odor measurement method. Freeze-drying leaves do not have adverse effects on odor intensity, unpleasantness and acceptance than those of the other samples. It was found that Effect on ammonia deodorization of cotton dyed with camphor tree is equal to or more than that of persimmon tannin and green tea. These suggest that 2-way utilization of camphor tree is successfully available.

## 1. はじめに

近年環境にやさしく人にもやさしい、天然由来の自然素材が注目を集め、繊維素材だけでなく植物染料が見直されている。なかでも、緑茶や紅茶に良好なアンモニアの消臭機能があることが知られ、消臭機能を持つ染色布が検討され始めている<sup>1-3)</sup>。特に居住環境用の消臭剤は工業製品が多く、自然素材による人にやさしい消臭製品の開発が期待されている。一方、名古屋市のシンボルツリーでもあるクスノキは、材部が高級家具材や含有する樟脳が漢方薬やセルロイド原料としてもてはやされていた時代もある<sup>4)</sup>が、主成分のカンファを工業的に合成が可能な現在では利用価値を失っている。クスノキの持続可能な利用方法の開発は、名古屋市を含む愛知県の実環境保全と地域振興にも貢献することが期待されている。

本研究では、消臭機能を持つ自然素材染色布を開発するために、草木染の原料としてクスノキに注目する。クスノキから染料(煮汁)を抽出するには加熱が不可欠であることから、精油の分離抽出も行い、クスノキの精油成分であるカンファーを抽出してにおいの官能評価を行う。それとともに、蒸留残渣液をクスノキの葉の染料として利用する。クスノキ染料用いた染色布の消臭機能を、古くから存在する染色布(藍染、柿渋染、茶染)と比較検討する。これらにより、クスノキの葉の並行利用方法の確立を試みる。

## 2. 試料および実験方法

### 2.1 クスノキの葉の収穫と前処理

クスノキは、大同大学内に自生しており、許可を得て学内で枝葉を採集した。収穫した枝葉は、葉と枝を切り分け、葉は生葉、陰干し(自然乾燥=風乾)し、本研究では風乾とは別に凍結乾燥(以下FD)した。風乾中に染料成分が変質(変色)することや、精油成分が散逸する恐れもあり、クスノキの葉を凍結乾燥(TAITEC製:VD-250R、DC-280)して、供試するまで保管した。枝は、1~2cm程度に裁断し、自然乾燥後に供試した。

FD葉については、主要なかおり成分をHS-GC/MS(島津製作所製:GC/MS-QP2010Ultra、GC-2010)により分析した。FD葉を石臼で挽き、粉状になった試料2gをバイアル瓶(PerkinElmer株式会社)に封入した。封入空気(ヘッドスペース:HS)中のおい成分をガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)で分析した。

### 2.2 クスノキの葉から精油類の抽出と残渣の染料化

乾燥したクスノキの葉を水蒸気蒸留装置と簡易式蒸留器にて蒸留し、精油、芳香水(蒸留水)、染料(蒸留残液)を得た。カンファーについては、収量を把握するとともに、臭気強度(6段階)、快不快度(9段階)、容認性(2段階)の官能評価を19~22歳の男女20人で行った。染料を染色に使用するまで期間を置く場合は、冷凍保存した。

#### 2.2.1 蒸留方法とカンファーの定量方法

水蒸気蒸留装置は、桐山製作所の水蒸気蒸留装置RA-013Hであり、図1に外観を示す。蒸留円筒ガラスコに水(900mL)を入れ、ステンレス試料棚の上に置き、その上に蒸留試料を100g仕込む。生葉の場合は、シュレッダー破碎、FD葉は手揉みによる破碎を行った。試料投入後蒸留カバーをセパラブルクランプ(3か所)で固定し、アーチ管で蛇管冷却管と接続する。冷却器外筒に冷却水を入れてから氷を入れ、水面はこの外筒より2~3cm下までとする。

I Hヒーターにて10段階の加熱レベル7(一部4)で蒸留円筒フラスコを加熱し、試料内の水蒸気をアーチ管より蛇管冷却器へ導き、ビーカーに芳香水(アロマウォーター)を採取する。液体の精油は、ビーカー手前の油水分離器にて採取する。その際、下部のピンロックを閉めて芳香水を溜め、芳香水を貯蓄して上澄みの精油オイルを横管より採取する構造となっている。

クスノキの精油成分であるカンファーは、固体として蛇管冷却管内と油水分離器に析出するため、エタノールおよそ10 mLにて、溶解して回収した。エタノール回収したカンファーは、液量をメートルグラスで体積を測定し、エタノール中のカンファーをGC/MS(島津製作所製:GC/MS-Q P 2010Ultra, GC-2010)により、絶対検量線法で測定した。芳香水を100 mLごとに採取し、総量600 mLが得られたところで、蒸留を停止した。この時の蒸留残渣液を数回分貯留し、500 mL容器に染料として冷凍保存した。水蒸気蒸留装置で供試した試料の一覧を表1に示す。



図1 水蒸気蒸留装置の概観

表1 水蒸気蒸留装置によるカンファーの抽出条件

材料	葉	葉	枝	葉	枝
重量 g	100	100	100	100	100
使用状態	生	自然乾燥	自然乾燥	F D	自然乾燥
収穫	6月	6月	6月	9月	9月
使用装置	図1	図1	図1	図1	図1
実験回数	1	1	1	3	1
残渣液の染料化	染料1	染料1	染料1	染料2	染料2
カンファー定量	—	—	—	GC/MS	GC/MS
官能評価	有	有	—	有	有

簡易蒸留器は、桐山製作所製のR A-015であり、図2に外観を示す。ヒーター直上の沸騰容器に、孔あきステンレス製円板を底部に敷き、水(350 mL程度)を入れる。手で破碎したF D葉または自然乾燥した枝50gを投入する。中段の蒸留容器(溜出部)を沸騰容器に重ね、ステンレス製の溜出板(オイル受け)を置く。溜出板の凸部が蒸留容器の内部に傾斜して入るように置く。

最上段の冷却容器に氷を半分程度入れ水も浸るくらい入れる。IHヒーターを加熱レベル4で稼働させる。最上部の冷却容器底面に蒸気が接触して冷却され、液化後蒸留容器の溜出管より芳香水が滴下し、ビーカーで受ける。冷却容器底面ガラスにカンファーが付着してる場合は、スクレーパーで削り取り、スクリー管に採集する。秤量により、カン



図2 簡易蒸留器の概観

ファーを定量する。蒸留時間は、芳香水が滴下し始めてから、20分間とした。簡易蒸留器に供試した試料の一覧を表2に示す。

### 2.2.2 官能評価方法

官能評価で用いたクスノキのカンファーは、生葉から得られた固体状カンファー、自然乾燥状態の葉から得られたエタノール回収のカンファー、フリーズドライ状態の葉から得られたエタノール回収のカンファー、自然乾燥状態の枝から得られたエタノール回収のカンファーである。

臭気強度は0～5までの6段階、快・不快度は-4(不快)～4(快)までの9段階、容認性は0(受け入れられる)または1(受け入れられない)の2段階で評価した。

## 2.3 木綿布の染色

木綿布として、市販のガーゼを用い、草木染の手法によって、クスノキ染と茶染めを行った。柿渋染と藍染は市販の染料を用いて染色した。ブランクは無染色のガーゼとし、事前の水洗浄の有無で実験条件を分けた。

### 2.3.1 草木染の方法

木綿布(本研究では市販のガーゼ)を30cm×300cmのサイズ(約30 g)に切り、煎茶とクスノキの蒸留残渣液で染色を行った。

- ① 1Lの水に煎茶40gを入れ、沸騰後20分間弱火で加熱し、緑茶抽出液を濾し取り染料溶液とした。凍結保存したクスノキの蒸留残渣液は解凍し、コーヒーフィルターでろ過後水道水をくわえて希釈し、1Lの染料溶液とした。
- ② 50℃の水1Lにミョウバン5gを溶かし、媒染液を作る。
- ③ 木綿布を牛乳処理(牛乳に1分間浸す：タンパク質を吸着させる)し、余分な牛乳を絞る。
- ④ ③を染料液に2分間浸し、余分な液を絞る。
- ⑤ ④を媒染処理(媒染液に1分間浸す：色素を布に固着させる)し、余分な液を絞る。
- ⑥ ④→⑤を4回繰り返す。
- ⑦ 染色した布を乾燥させる。

### 2.3.2 市販染料による染色の方法

柿渋と藍の染料原液は、田中直染料店(株)にて購入し、柿渋は4倍希釈、藍は染料店所定の方法で染料液を調整した。木綿布の質、量は草木染めと同じとし、染色前に水道水で洗浄し乾燥した。

柿渋染めでは、媒染と牛乳処理を行わず、染料液に2分間浸し、余分な液を絞ることを4回繰り返した後、乾燥させた。藍染めでも、媒染と牛乳処理を行わず、染料液に5分間浸し、余分な液を絞る。流水に浸漬と引き上げを、藍色に発色するまで繰り返した後、乾燥させた。

## 2.4 染色布の消臭機能評価

原臭には、法律で規制される特定悪臭物質のひとつであるアンモニアを対象物質に選定する。純水とアンモニア水試薬(関東化学製)を等体積で混合し、アンモニア水溶液を濃度調整した。

アンモニアガスは、20Lのフレックスサンプラーに無臭空気を3L入れ、アンモニア水溶液を100

表2 簡易蒸留器によるカンファーの抽出条件

材料	葉	枝
重量 g	50	50
使用状態	自然乾燥	FD
収穫	9月	9月
使用装置	図2	図2
実験回数	1	1
残渣液の染料化	—	—
カンファー定量	秤量	秤量
官能評価	—	—

μL入れる。フレックスサンプラー内でアンモニア水溶液を手で伸ばして広げ、無臭空気を19 L入れる。水と沸騰させたお湯を等体積バット内に入れ、金網を渡した上にアンモニア水溶液入れたフレックスサンプラを置き、余熱で気化させてアンモニア原臭とした。アンモニア原臭濃度を検知管(ガステック製：3M)にて測定し、これを初期濃度とした。

20Lの固形物用フレックスサンプラーに染色した布を入れ、テープで2重に閉じ、アンモニア原臭をエアポンプにて21L注入する。初期濃度を0分とし、5,15(または10),30,60,120分の時間経過ごとに、染色布を入れたフレックスサンプラー内のアンモニア濃度を検知管で測定した。濃度が50ppm以下になった場合には、低濃度用の検知管(ガステック製：3L)で再測定した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 クスノキの葉のかおり成分

表3に生葉とFD葉をHS-GC/MSで2回測定した測定結果の平均値を主要な気体物質とともに示す。生葉からは多くの二酸化炭素が発生するが、FD葉からは発生しない。生葉とFD葉の全カウントに対するカンファー(1,7,7,-tri-Bicyclo[2.1.1]heptane-2-one)のカウント比は、生葉48.1%、FD葉74.4%となり、乾燥によりカンファーの占有率は高まり、凍結乾燥処理によって葉に含有するカンファー成分量はほとんど減少しないと考えられる。カンファー以外の香気成分の占有率はほぼ等しかった。

表3 HS-GC/MSによる葉の分析結果 %

材料	生葉	FD葉
二酸化炭素	32.3	N. D.
α-ピネン	4.6	5.1
カンフェン	3.0	3.4
β-ミルセン	1.8	1.9
リモネン	3.3	3.2
カンファー	48.1	74.4

%：ピークの全カウント中の当該ピークの割合

#### 3.2 カンファーの抽出量と素材に対する収率

表4 クスノキからのカンファー抽出量と収率

	水蒸気蒸留装置：図1				簡易蒸留器：図2	
	FD葉			枝	FD葉	枝
反復回数	1回目	2回目	3回目	1回	1回	1回
加熱レベル	7	4	7	7	4	4
カンファー量 g	1.57	1.83	1.63	0.73	2.13	1.04
素材量 g	100	100	100	100	50	50
収率 %	1.57	1.83	1.63	0.73	4.26	1.04

表4にカンファーの抽出量と素材量に対する収率を加熱条件とともに示す。GC/MSにより水蒸気蒸留装置のエタノール中カンファーを測定し、カンファー量を評価した。1サンプル3回測定を実施し、その平均値と標準偏差とともに図3に示す。

表4より、クスノキは、素材部位や加熱レベル、蒸留装置の違いによって得られるカンファー

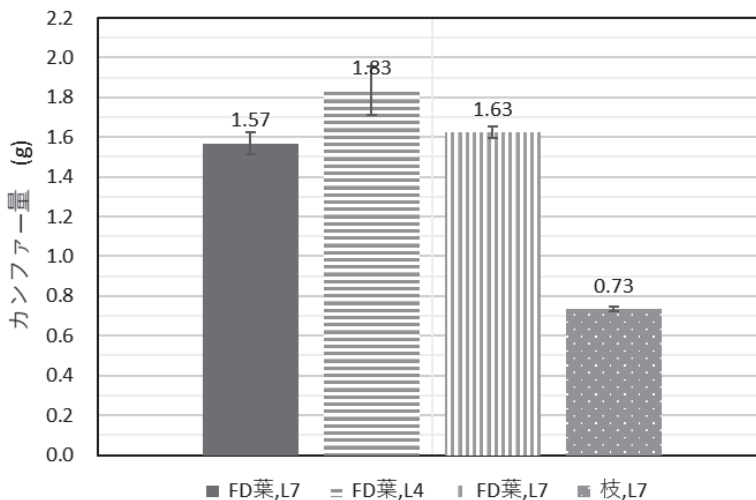


図3 GC/MSによるカンファー測定結果

量に差がみられることがわかる。蒸留装置に関わらず、葉の方が枝よりも得られるカンファー量及び収率は大きいことがわかる。素材部位に関わらず同じ素材であれば、水蒸気蒸留装置(図1)よりも簡易蒸留器(図2)にほうが、得られるカンファー量及び収率は大きいことがわかる。葉の場合は、簡易蒸留器の方が収率が2倍程度良くなることがわかる。

図3より、水蒸気蒸留装置において異なる加熱レベルで実施した場合、強く加熱する(レベル7)よりもゆっくり加熱する(レベル4)のほうが、得られるカンファー量が大きいことがわかる。また、葉には枝の2倍以上のカンファーが含まれることがわかる。

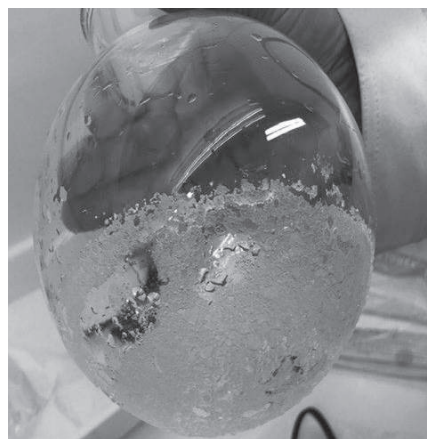


図4 簡易蒸留器のカンファー析出の様子

図4にFD葉を蒸留直後の簡易蒸留器のカンファーの析出の様子を示す。水蒸気蒸留装置の場合は、カンファーをエタノールに溶解して回収するため、回収後は液体となり、カンファーの定量は、GC/MSによる測定が必要になる。一方、簡易式蒸留器の場合は、冷却容器底の球体部分に多くのカンファーが固体状で付着するのが確認できる。

目視でも簡易蒸留器の方が、カンファーの採集量は多いように考えられた。結晶化されたカンファーは底をかきとる手法で採取でき、簡易式蒸留器のほうが容易であることがわかった。

簡易蒸留器は、水と素材を直接混合して蒸留するため、蒸留残渣液は素材と混合した状態で残ることになる。残渣液を染料として利用するためには固液の分離が不可欠となる。

### 3.3 カンファーの官能評価結果

本研究の官能評価対象は、水蒸気蒸留装置で回収したカンファー(表1)として統一し、表5に各官能評価値の平均値を示す。臭気強度の平均は、3.15~3.85と高い数値結果となった。葉の比較では、生葉が受け入れられやすい結果となった。枝よりも葉の方が前処理法に関わらず臭気強度が高くなっており、カンファー量が影響している可能性がある。快不快度と容認性は、生葉から抽出したカンファーが4種の中では良い評価となった。多人数の官能評価を実施していないが、生葉から得られた蒸留水(芳香水)は青臭い感じが強く、今後は芳香水についても詳細な評価が必要である。

表5 カンファーの官能評価結果の平均値

カンファー原材料	臭気強度	快不快度	容認性
葉(生)	3.55	-0.05	0.35
葉(自然乾燥)	3.70	-1.20	0.70
葉(FD)	3.85	-1.00	0.65
枝(自然乾燥)	3.15	-1.00	0.60

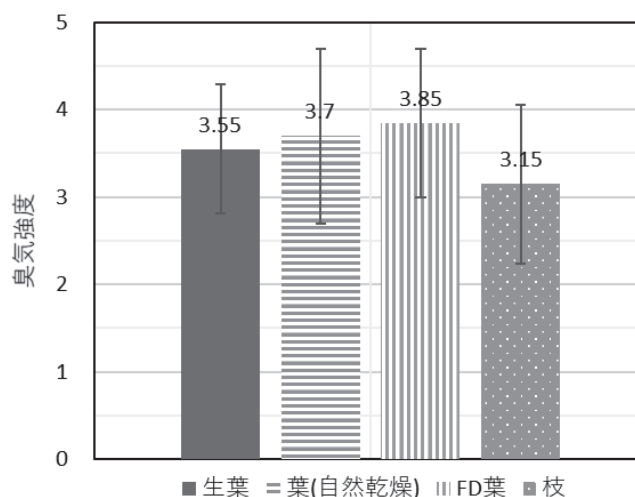


図5 カンファーの臭気強度の評価結果

図5にカンファーの臭気強度の平均値を標準偏差とともに示す。臭気強度はパネ

ルによってかなり差がみられた。平均値のみの比較では、葉と枝に差があるように考えられ、葉の方が数値は大きく抽出量の結果(図3)と同じである。しかしながら、誤差範囲は葉と枝で重なっており、統計解析により検討を深める必要がある。

図6にカンファアの快・不快度の平均値を標準偏差とともに示す。快・不快度の平均は、生葉意外は-1程度という結果となり、不快と感じられる結果となった。標準偏差は、数値で1以上異なり、

快不快度はパネルによって非常に大きな差がみられ、パネルの嗜好性が反映していると考えられる。葉の比較では、生葉を快と判断するパネルが一定数存在することがわかり、前処理としては受け入れられやすい結果となった。

FD葉と枝を比較すると、FD葉と同程度であり、快不快度は単純にカンファアの含有量(図3)に影響されるわけではないことがわかる。誤差範囲は葉と枝で重なっており、統計解析により検討を深める必要がある。

凍結乾燥(FD)処理により、個人差の変動幅を極端に超えて、臭気強度や快不快度が強度を増したり、不快側を示すことは考えられなかった。

### 3.3 染色布のアンモニアの消臭機能

表6 染色綿布によるアンモニア吸着実験の条件

染料	茶染	クス染	柿渋染	藍染	ブランク	ブランク
事前洗浄	有	有	有	有	有	無
牛乳使用の有無	有	有	無	無	無	無
実験回数	3	2	1	2	1	1
染め色	緑	桃	濃い茶色	藍色	無色	無色

染色に用いた染料と事前洗浄の有無、牛乳処理の有無、アンモニア吸着実験の回数を表6に示す。クスノキの残渣液は、6月収穫の場合に桃色<sup>5)</sup>に染まり、9月収穫の場合は黄色<sup>6)</sup>に染まったが、原因は不明である。アンモニア吸着実験は桃色の染色布で行った。

茶染め布へのアンモニア吸着による濃度変化の結果を、表7に示す。実験開始直後の5~10分の濃度は、ばらつきがあるが、30分以降は1桁の低濃度を示している。90分後にはほぼ等しい濃度になっている。各経過時間の吸着率を次式で計算した。

表7 茶染布によるアンモニア吸着実験の濃度変化

	1回目	2回目	3回目
初期濃度 ppm	310	600	350
5分	70	12	7
10分	—	7	5
15分	14	—	—
30分	8	5	4.5
60分	5	4	3
90分	3	2	2
120分	3	—	—

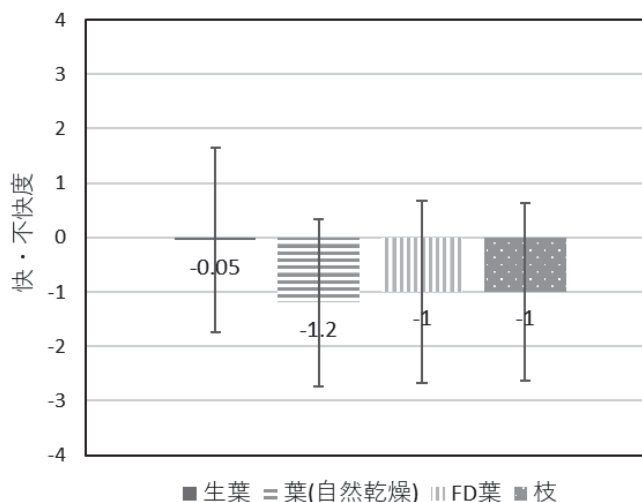


図6 カンファアの快不快度の評価結果

吸着率 = (初期濃度 - 測定濃度) ÷ 初期濃度

図7に3回の測定値のある茶染の吸着率について、平均値を標準偏差とともに示す。0分の測定値は、初期濃度を利用した。5分では、吸着率のばらつきは大きい、30分以降は誤差棒がマーカー内に収まるほど小さくなっている。30分以降90%以上の吸着率を示している。90分経過時点ではほとんどのアンモニアが吸着できており、閾値が1.5ppm

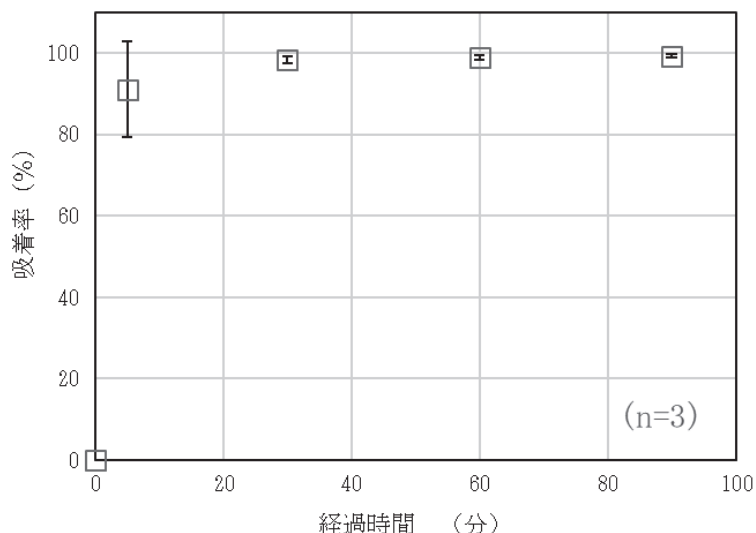


図7 茶染布のアンモニア吸着率

であることからほとんどにおわないレベルに濃度を低下できている。

図8に各染色布のアンモニア吸着率を示す。複数回実験した場合はその平均値を示した。ブランクは、事前の洗浄が無い場合の方が洗浄した場合よりも高い吸着率を示した。これは、

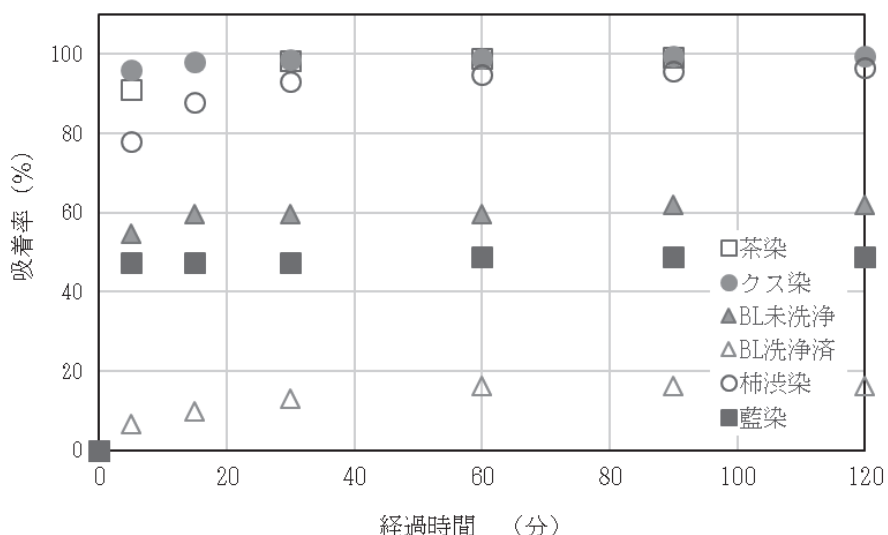


図8 各染色布のアンモニア吸着率

洗浄とその後の乾燥により、縮みを生じ表面積が減少することは一因があると考えられる。染色は水溶液への浸漬や濯ぎ工程があるため、乾燥後の縮みは避けられない。染色の効果としては、事前洗浄したブランクと比較するのが妥当である。

藍染は5分で50%程度吸着するが、その後に吸着は進行しないことがわかる。藍染めの吸着率は洗浄済みのブランクより吸着率は大きい、未洗浄のブランクより吸着率は小さくなっている。藍染めのアンモニア消臭能力は、クス染、茶染、柿渋染に比べ格段に低い、消臭が期待できないということではない。

茶染と柿渋染とクス染では、当初20分間のアンモニアとの反応が早く大きく、吸着率が急上昇する。初期反応は、クス染>茶染め>柿渋>>藍染め>>洗浄済みブランクの順である。

染色布は、20分時点までに全ての試料でアンモニア吸着率が上昇しており、その後の吸着率は、ほぼ一定値を示しているが、洗浄済みブランクの吸着率は高々20%であり、無染色の木綿布ではアンモニアの消臭はほとんど期待できない。



60分以降になるとクス染と茶染は、アンモニアをほぼ吸着することがわかる。柿渋染は、わずかにクス染と茶染よりも低い値を示した。茶染と柿渋染とクス染は、90%以上の吸着率を示し、高い消臭能力を持つことがわかる。柿渋は縮合性タンニンとアンモニアが中和することが知られており、柿渋の熟成度によっては、茶染よりも柿渋染の高い消臭効果が報告<sup>7)</sup>されている。

クス染は、茶染や柿渋染と同等以上のアンモニア消臭効果があることがわかった。クスノキの葉からカンファーを抽出した残渣液を染料として利用でき、アンモニアの消臭能力も非常に大きいことがわかった。

#### 4. まとめと今後の課題

本研究では、クスノキの精油成分であるカンファーを葉や枝から抽出して、カンファーの採取量とにおいの官能評価を行い、葉の前処理乾燥法や蒸留時の機器がカンファーの採取量や官能評価に及ぼす影響を検討した。その結果、生葉とFD葉では、どちらもカンファーが主要なにおい成分として検出され、凍結乾燥(FD)のほうが成分割合は高く、FD処理によってカンファー成分が大きく減少することはないことがわかった。同量の素材量を蒸留した場合、自然乾燥の枝よりもFD葉の方がカンファーの収量は大きく、同じFD葉では固液を分けて加熱できる水蒸気蒸留装置よりも固液を混合して煮沸する簡易蒸留器のほうがカンファーの収量は大きかった。また水蒸気蒸留装置では、加熱レベルを下げるほうがカンファーの収量は大きい。官能評価では、FD処理により、個人差の変動幅を極端に超えて、臭気強度や不快度が強さを増したり、不快側を示すことはなかった。

蒸留残渣液をクスノキの葉の染料として利用し、染色布のアンモニア消臭機能を古くから存在する染色布(藍染、柿渋染、茶染)と比較検討した。その結果、クス染は、茶染や柿渋染と同等以上のアンモニア消臭効果があることがわかった。これらにより、クスノキの葉は、カンファーを抽出可能だけでなく、蒸留残渣液をアンモニア消臭能力のある染料として利用できることがわかった。

今後は、生葉のカンファー収量を評価しFD葉と比較すること、また蒸留時に大量に得られる芳香水の利用方法も検討する必要がある。クス染色布の色調は今回桃色であったが、黄色に染まる場合もあり、色調を制御する条件や色調がアンモニア消臭能力に及ぼす影響を検討する必要がある。

#### 参考文献、参考サイト

- 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号、pp.113-118、2011年
- 2) 小林泰子、小島麻希甫、牟田緑：草木染めを利用した消臭機能布に関する研究、東京家政大学生生活科学研究報告、第38集、pp.73-77、2015年
- 3) 稲田実沙紀、林文、齋藤益美、脇田登美司：ハーブによる絹織物の染色、岐阜女子大学紀要、第30号、pp.175-179、2001年
- 4) 西山喜一、金木良三：栽培条件の相違が樟樹の生育ならびに含有成分量に及ぼす影響、熱帯農業第5巻第4号、pp.177-182、1962年
- 5) クスノキでサーモンピンクに染まりました、<https://yakland.jp/cinnamomum/> 2022年5月14日閲覧

- 6) クスノキ・謎多き黄色、[http://khaju.cocolog-nifty.com/turuori/2008/08/post\\_5452.html](http://khaju.cocolog-nifty.com/turuori/2008/08/post_5452.html)  
2022年5月14日閲覧
- 7) 杉浦愛子、高柳紅美、浅海真弓、森俊夫、日下部信幸：天然素材のアンモニア消臭性と利用方法、繊維製品消費科学、49巻5号、pp.355-360、2008年