

磁器素地の天然染料による着色

加藤正樹 安井克幸

The Method of Stock Control Applying to Raw Materials for Manufacturing Porcelains
by Using the Natural Colorants

Masaki KATO and Katsuyuki YASUI

近年、瀬戸地域の陶磁器製造は多品種少量化の傾向が続いており、使用される坯土の種類も増加している。そのため、着色による坯土管理が一部で行われており、合成着色料（フクシン、マラカイトグリーンなど）が用いられている。しかし、作業領域の汚染や着色排水の処理などの問題が生じており、早期解決が課題となっている。また、色の種類も少なく、より一層の多品種化への対応が困難である。

本研究では、製土管理技術の向上を図ることを目的として、粘土との親和性、色数や生分解性などの点を考慮して、天然着色料による磁器用原料坯土の着色を検討した。

その結果、食品添加物として利用されている天然着色料を用いることによって、多数の異なる素地の同時管理をより簡便に行うと同時に、合成着色料ゆえの作業性の悪さや着色排水の処理など従来の問題点を大幅に改善できることが明らかになった。従って、天然着色料の使用により、他工程への影響を抑えながら、原料管理、生産技術面における改善を図ることが可能である。

1. 緒言

陶磁器製造における多品種少量化に伴い、一カ所の事業所で多種類の原料坯土を管理する必要があり、その一つの方法として、合成着色料（フクシン、マラカイトグリーンなど）による原料坯土の着色が行われている。これは、焼成時に焼失してしまう薬品によって原料坯土に着色を施し、色の違いや濃淡でそれらを区別する方法である。目視での判別が可能なので、異なる原料坯土を確実に管理し、かつ、作業者が容易に必要な原料坯土を選び出すことができる、簡便で有効な製土管理方法である。

しかし、従来の着色料の場合、作業で発生する作業者の指先や作業現場などの汚染が著しく、洗浄も容易でないという問題がある。また、一般に合成着色料は生分解性に乏しいため、着色排水が流出した場合、工場周辺の汚濁が比較的長期間にわたってしまうという問題点がある。さらに、色の種類も2～3種類と少なく、多品種化する原料坯土に対応することが困難である。このため、この方法の適用例は必ずしも多くないのが現状であり、これらの問題点を解決するため、従来のものに代わる新たな着色料が求められている。

本研究では、多品種少量生産に適した新たな製土管理技術および環境汚染抑制技術を確立することを目的として、原料坯土の主要構成物である粘土との親和性が高く、色の種類や生分解性などの点で優れる、天然着色料による原料坯土の着色を試み、製土管理技術としての有効性について

検討を行った。

2. 実験方法

2.1 着色料の選択

天然着色料は、繊維や食品の着色^{1)~5)}が主な用途であり、その種類は極めて多岐にわたる。

今回は、主として取り扱いの容易性や安全性の高さ^{4),5)}を考慮して、食品添加剤として使用されているもののうち、次の食用色素を試験の対象とした。

(赤) 紅大根、β-カロチン、パプリカ、紅麹、ブドウ、コチニール、ラック

(茶) コウリヤン、タマリンド、カラメル

(黄) アナトー、ベニバナ

(緑) ベニバナ + クチナシ青、クロロフィルおよび誘導体 (Cu, Fe)

(青) クチナシ青

2.2 着色料の性質

着色料には、大きく分けて3つの特性が要求される。

第一に、強力な着色力が求められる。原料坯土は粘土の微粉末で構成され、色も主として薄茶色である。従って、元の色を隠蔽し明瞭に着色するためには、強力な着色力が必要となる。しかし、一般に天然着色料の着色力は合成着色料の1/100～1/10程度とされている。また、天然着色料の発色は、PHや金属塩の存在による影響を受けやすく¹⁾、アルカリ性 (PH 8～9) を示す原料坯土との適性

も考慮しなければならない。

次に、健康への影響がないことも重要で、この点からも使用可能な色素の種類は一定の制限を受ける^{13, 14)}。また、経済的な面も含めて、使用量は少ない方が望ましい。

さらに、鋳込み成形など成形工程での悪影響を避けるためには、着色に伴うスラリー性状の変化はできる限り小さい方が良い。

そこで、各着色料の0.01wt.%または0.1wt.%水溶液を作成し、それぞれの波長-吸光度の関係を分光光度計（日立製作所製U-1100）で測定し、極大ピークのおおまかな位置と各波長での吸光度を調べて、着色力を比較した。測定は、可視光である400~650nmの範囲で、50nm毎に行った。

また、一般に天然着色料は合成着色料に比べ、耐光性や耐熱性の面で大きく劣るとされる¹⁵⁾。そのため、製造プロセスにおける原料坯土の退色や着色排水の処理と関連して、光や熱による着色料の変質や分解の有無について把握しておく必要がある。そこで、耐光性、耐熱性および変色防止剤についても試験を実施した。

耐光性については、0.01wt.%または0.1wt.%水溶液およびこれら水溶液に変色防止剤としてL-アスコルビン酸0.1wt.%を添加したものを10mlフラスコに入れ、屋外光に暴露しながら24, 48, 110時間経過後の吸光度を測定し、初期値と比較することにより評価した。

また、耐熱性については、0.01wt.%または0.1wt.%水溶液およびこれら水溶液に変色防止剤としてL-アスコルビン酸0.1wt.%を添加したものを、10mlフラスコに入れてオーブン加熱（90℃、3時間）し、加熱前後の吸光度を比較することにより評価を行った。

2.3 磁器素地の着色試験

磁器素地に着色した場合の色調変化や色の濃度を調べるため、NZカオリン粉末および市販の白磁坯土を乾燥・粉砕した粉末に着色を行った。着色はフィルター濾過法（図1）により行った。



図1 フィルター濾過による粉末の着色

原料坯土の着色の強さは、無着色坯土との色差により比較した。分光色彩計（日本電色工業製GC-Σ90）を用いて、色差および分光反射率曲線を坯土乾燥中に3回測定し、着色坯土の乾燥状態と色差との関係を調べた。

また、異なる濃度の着色液で着色した坯土の色差を測定して、色差と着色料添加量と関係について調べた。このとき、それぞれの濾過液の吸光度も測定して、着色料の流出の有無を観察するとともに、坯土への着色料の飽和吸着量を測定した。さらに、着色坯土のXRDにより、着色料の付着状態を調べた。

2.4 成形試験

従来の合成着色料の場合、着色料の分子が粘土の結晶構造中に入り込んだり、あるいは粘土に強固に吸着することにより着色する。このため、着色前後でスラリー化した坯土の粘性挙動が変化し、成形工程において悪影響が現れることがある。

同様な理由から、天然着色料の場合もスラリーの状態に変化を生じる可能性があるため、着色料の添加による製造プロセスへの影響を調べる必要がある。

そこで、着色坯土をスラリー化した後、B型粘度計（芝浦システム製ビスメトロン VS-A1、ローターNo.3）でスラリー粘度を測定し、スラリー性状を観察した。このとき、水分量は40wt.%（固形分比）、着色料の添加量は0.01または0.1wt.%（固形分比）とし、PH調整剤として水ガラス2号を0.3wt.%添加した。

また、このスラリーを用いて排泥鋳込み成形法により段付きカップを成形し、成形性への影響（着肉時間、離型の容易性など）を観察した。これらの成形品は、電気炉で大気中1,300℃の焼成を行った後、色差を測定して焼成品の着色の有無を調べた。

さらに、焼成品の焼成収縮率および3点曲げ強度を測定し、無着色の場合と比較した。インバータプレス（東洋油圧機械製ENERPAC SE）により、成形圧100Mpaで直方体の試験片を作成し、電気炉で大気中1,300℃の焼成を行った後、寸法測定および万能試験機（米倉製作所製CATY-200BL）による3点曲げ強度測定をそれぞれ10点行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 着色料の性質

着色料の種類と着色力、安定性などについて、一覧表を表1に示す。耐熱性および耐光性試験を行い、吸光度が最大を示す波長における（吸光度の初期値-試験後の吸光度）/（吸光度の初期値）の値を求め、この値が0.15以下：4、0.15~0.30：3、0.30~0.60：2、0.60以上および懸濁の発生など測定不可となった場合：1として結果を記した。

天然着色料の場合、原料ごとに性状は大きく異なる。まず、色素の抽出方法や純度がそれぞれに異なっている。そのため、一部の着色料では、水溶液にした後、腐敗が急速に進行する場合（ベニバナ）もあった。

また、着色力にも大きな差が見られた。水溶液の吸光度

を比較すると、Cu-クロロフィル、ラック、コウリャン色素は、他の色素に比較して1/10程度の濃度で同等の着色が可能と考えられる。

着色の安定性についても、光暴露に極めて弱いもの（赤キャベツなど）や熱に弱いもの（紅麹など）、逆にどちらにも強いもの（ラックなど）など、個々に異なっている。変色防止剤（L-アスコルビン酸）の添加については、コチニールおよびタマリンド色素の場合にのみ、若干の効果が見られたが、色素沈着を起こして逆効果となってしまう場合（Cu-クロロフィル、クチナシ青）も見られた。

全ての色素で、実験器具等の水洗浄は容易であった。また、摂取した場合の健康への影響については、いずれも特に指摘されておらず、使用に際して安全性に問題はないと考えられる。

表1 着色料の性質

色	種類	添加量 %	安定性	
			耐光性	耐熱性
赤	コチニール	0.1	2	4
	紅麹	0.1	1	1
	紅大根	0.1	1	1
	赤キャベツ	0.1	2	2
	パプリカ	0.1	2	3
	ブドウ	0.5	2	3
	β -カロチン	0.1	2	4
茶	ラック	0.01	4	4
	カラメル	0.1	1	4
	コウリャン	0.01	2	3
	タマリンド	0.1	3	2
黄	アナトー	0.1	2	2
	ベニバナ		1	3
緑	クロロフィル	0.1	1	3
	Fe-クロロフィル	0.1	2	3
	Cu-クロロフィル	0.01	3	4
	ベニバナ+クチナシ青		1	3
青	クチナシ青	0.1	2	4

3.2 磁器素地の着色試験

表1の色素について、フィルター濾過法による磁器素地の着色試験を行い、着色の可否を調べた。

水溶性色素は全て磁器素地の着色が可能であったが、エタノール溶解性色素（紅麹、ベニバナの一部）では、濾過の段階で色素の大半が濾液とともに流出し、坯土を着色することができなかった。これは、色素の疎水性のために粘土表面との親和性があまり高くないためと考えられる。

以上のような結果から、今回は食品添加物の中から5色、6種類（ラック、コチニール、アナトー、タマリンド、Cu-クロロフィル、クチナシ青）の水溶性色素を選択した。

次に、選択した色素を用いた着色試験の結果を、図2、図3および図4に示す。

図2は、NZカオリンの着色前後の色差を測定した結果である。図3は、着色坯土の分光反射率曲線の関係をタマリンドおよびCu-クロロフィルで例示したもので、(a)は濾過直後、(b)は40℃、1時間乾燥後、(c)は110℃、1時

間乾燥後の値を示している。着色料添加量は、Cu-クロロフィルは0.01wt.%（固形分比）、その他の色素は0.1wt.%（同）である。

まず、図2、図3から、着色の強さは素地の乾燥状態によって変化することが分かる。これは、着色料が水の存在下で発色することによる。従って、素地を乾固してしまうと、着色はほとんど消失してしまう。ただし、そのあと水で湿潤することで、着色は可逆的に再現する。

図2はNZカオリンの、着色前後の色の違いをL*a*b*表示を用いて、色差として数値化したものである。NISTの区分によれば、この値が3以上ならば個人差に関係なく容易に目視判別できる着色強度とされている。濾過直後および60℃・1時間乾燥後の色差は、約3もしくはそれ以上であり、着色料の添加量を適切に調節すれば、乾固しない限り目視による判別が可能である。

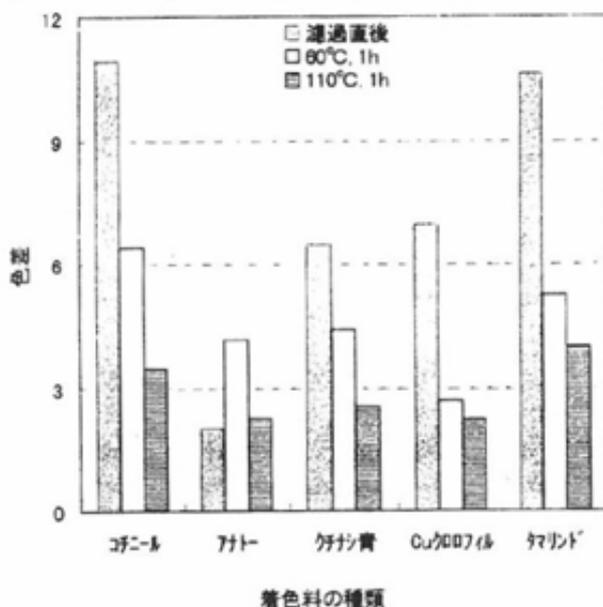


図2 着色前後の色差と乾燥状態

図3より、反射率が小さければ吸収率が大きいと考えることができる。従って、特定波長の反射率が小さければ、その波長の補色が観察される。逆に、反射率が大きければ吸収率は小さく、発色は見られない。

これらの図から、乾燥の進行とともに反射率ピークの平坦化と反射率が増大し、脱色が進行していくことが分かる。このことは目視観察の結果とよく一致しており、発色が坯土の含水率に大きく影響されることを示している。

なお、3.1での結果と同様に、Cu-クロロフィルは他の着色料に比べ、1/10の濃度で同等の光反射率を示し、少量の添加で着色が可能であった。

図4に、着色素地の色差と着色料の添加量の関係について、タマリンド色素の場合を例として示す。

着色素地の色差とlog（着色料の添加量）は、ほぼ比例関係を示す。この理由は明らかでないが、他の色素（ラック、Cu-クロロフィル、クチナシ青）でも同様の関係が観察された。従って、坯土への着色料添加量を決定する上で、極めて有効な指標になると考えられる。

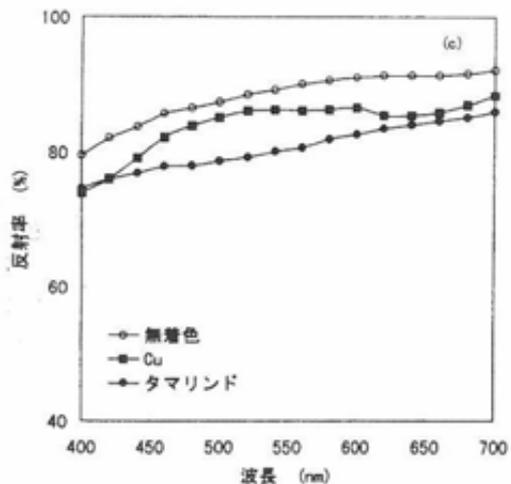
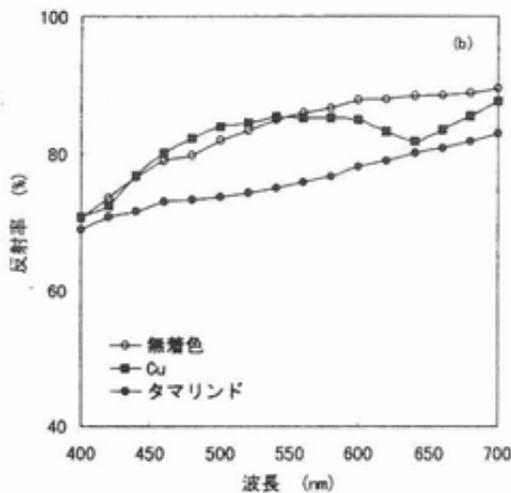
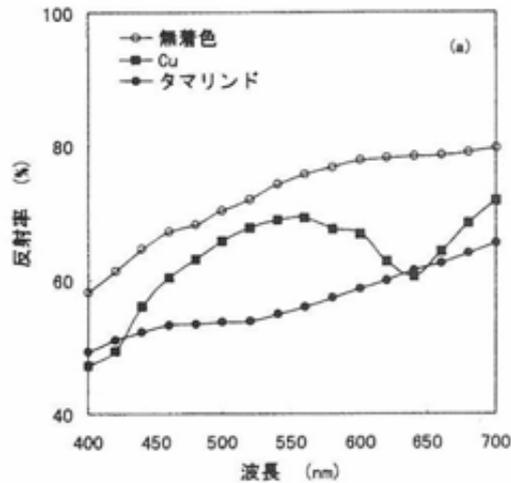


図3 着色坯土の分光反射率曲線と乾燥状態
(a)濾過直後、(b)40°C、1時間乾燥後、
(c)110°C、1時間乾燥後

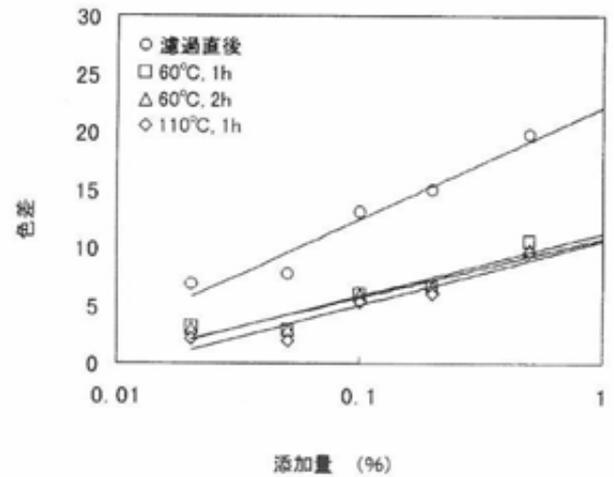


図4 色差と着色料添加量および乾燥状態
(タマリンド色素)

図5に、着色料添加量と着色排液への色素流出量との関係を、タマリンド色素の場合を例として示す。グラフのY軸は、(濾液の吸光度-0.1wt.%水溶液の吸光度) / (0.1wt.%水溶液の吸光度)を示し、この値が低いほど着色料の流出は少ない。

この場合、添加量0.5wt.%以上の場合に、着色料の流出が顕著に観察された。流出が顕著になり始める添加量は着色料ごとに異なり、例えば、Cu-クロロフィルの場合は添加量0.1wt.%以上であった。

これらの結果から、磁器素地に対する着色料の飽和吸着量は、ラック、Cu-クロロフィルでは約0.1wt.%、コチニール、アナトー、タマリンド、クチナシ青では約0.5wt.%であると考えられる。

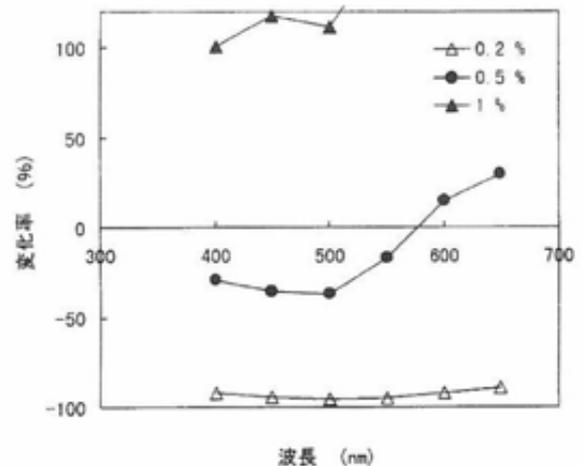


図5 濾液への着色料の流出
(タマリンド色素)

また着色坯土のXRDからは、着色料分子が粘土の結晶層間に入り込んだ場合に見られる低角側ピークのシフトは確認できなかった。従って、着色料分子は粘土表面に吸着して存在すると考えられる。

3.3 成形試験

図6に、着色スラリーの粘度を示す。粘度とずり速度との関係は、いずれの場合もほぼ同様な傾向を示している。ずり速度の遅い領域では粘度に差が生じているが、これは粘土表面に着色料分子が吸着している影響と思われる。しかし、実際の成形工程（排泥鑄込み成形）に与える影響については、明確な差は認められなかった。

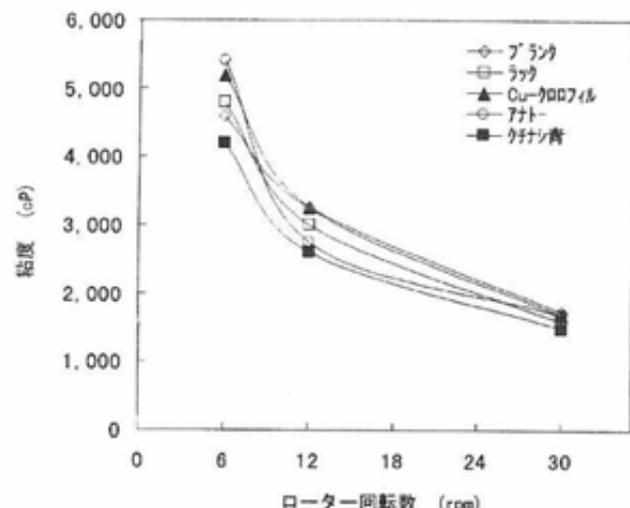


図6 鑄込み成形用スラリーの粘度変化

また、それぞれの着色スラリーを用いて、排泥鑄込み成形により段付きカップ成形体を作成し、成形欠陥（キレなど）の有無を観察した。しかし、いずれの場合も成形欠陥は認められず、また、着肉速度および離型の容易性についても、着色料の違いによる明確な相違は見られなかった。従って、着色料の添加による成形性への影響は、ごく小さいと考えられる。

また、これらの成形体および無着色坯土による成形体を焼成し、焼成品の色差を測定したが、全て0.5以下であった。これは個人差に関係なく目視での有意差は生じないとされる値であり、実際の観察結果と一致した。

さらに、4種類の着色坯土（ラック、コチニール、Cu-クロロフィル、クチナシ青）については焼成収縮率および曲げ強度を測定したが、着色料の添加による有意差は認められなかった。

従って、着色料は焼成時にほぼ完全に消失し、焼成品の色調や特性には、ほとんど影響を及ぼさないことが確認された。

4. 結論

天然着色料による磁器素地の着色を検討し、以下の結果を得た。

(1) 着色料の種類については、着色力、安定性、取り扱い性などの点から、食品添加物として利用されている天然着色料が最も適していた。

(2) 市販磁器素地およびNZカオリン粉末の着色を試みた結果、5色・6種類（ラック、コチニール、アト、タマリンド、クチナシ青、Cu-クロロフィル）の水溶性着色料が比較的容易に使用可能であった。

(3) 着色料は素地の粘土表面に付着した形で存在しており、磁器素地に対する着色料の飽和吸着量は、着色料の種類によって0.01wt.%～0.1wt.%の範囲であった。

(4) 着色の強さは素地の乾燥状態によって変化する。また、着色素地の色差と着色料添加量の対数は比例関係を示す。

(5) 成形・焼成については、天然着色料の添加による悪影響は特に認められなかった。

以上の結果から、天然着色料によって磁器素地の着色を行うことにより、他の工程へ影響を及ぼすことなく、原料管理能力の向上、作業性の向上、排水処理の簡略化など、全体的な改善を同時に行うことが可能と考えられる。

文献

- 1) 月刊フードケミカル, 食品化学新聞社, 11, 51-71 (1996)
- 2) 天然物便覧, 食品と科学社, 23-46 (1984)
- 3) 川端 巖 他, 新版食品添加物, 恒星社構成閣版, 206-229
- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課編, 化学的合成品以外の食品添加物リスト, 厚生省, 1, 14-34 (1989)
- 5) 日本薬学会編, 衛生試験法・注解, 金原出版, 500-529 (1990)
- 6) JIS Z-8729, L*a*b*による表示方法 (1980)