

天然植物由来のアントシアニン系色素による絹布の染色 —染色条件による比較—

Silk Fabric Dyeing with Anthocyanins from Natural Plants —Comparison of Dyeing Conditions—

安川あけみ*・小笠原貴子*

Akemi YASUKAWA*・Takako OGASAWARA*

要 旨

赤キャベツから抽出したアントシアニン系色素の水溶液を用いて絹布を染色した。色素溶液の pH および濃度、布を色素溶液に浸漬する時間、媒染剤の使用およびその種類による染色布の色調の変化や、保存条件による染色堅牢度を比較検討した。色素溶液の色は酸性（pH 1）からアルカリ性（pH 13）になるにしたがい赤～紫～青～緑～黄色と変化した。各々の溶液で浸染した布の色は pH 4以下でピンク系、pH 5～7で紫系に染まったが、pH 8以上ではほとんど染着しなかった。溶液における色素濃度が低い場合や浸漬時間が短い場合は、染色布の色が薄く赤みが弱い傾向が認められた。媒染剤として6種類の金属を用いて染色を行ったところ、金属により染色布の色調が異なったが、いずれも染色堅牢度が向上した。染色後の布は日光堅牢度が低かったが、低湿度の秤量瓶中で保存することにより、染色直後の色を4ヶ月後でもほぼ維持できることがわかった。

キーワード：アントシアニン，絹布，染色，赤キャベツ，染色堅牢度

1. 緒言

弘前は弘前城の桜やふじリンゴが有名であることから、桜やリンゴを用いた染色工芸品が土産物として売られているが、その色素原料は我々が目にするピンク～赤系の花卉や果皮ではなく、それらの植物の樹皮や枝であることが多い。桜、カーネーション、ツバキなどの花、リンゴの果皮、カシスやブルーベリーなどの実、赤キャベツ（一般には紫キャベツと呼ばれることが多い）、赤シソの葉など、赤～紫色の植物に含まれる色素は天然のアントシアニン系色素である。この色素は水などで簡単に抽出でき、得られた色素水溶液は pH によりさまざまな色を呈することから、天然の pH 指示薬として小中学校・高校の科学実験によく用いられている。しかし、これらの色素溶液を布の染色に用いた場合、水溶液の色がそのまま染着するとは限らず、また一般に天然染料は染色堅牢度が低いと言われている¹⁾ ことから、現在のところ、アントシアニン系色素による色とりどりの染色品が広く実用化されている状況にはない。

これまでにアントシアニン系色素について、ハイビスカス²⁾、ポピー^{3, 4)}、紫色の馬鈴薯⁵⁾ などを用い

て絹布や綿布を染める研究や、紫黒米⁶⁾ から色素を抽出する研究が報告されており、抽出法²⁻⁶⁾ や前処理^{3, 4)}、色素液の保存⁶⁾などに工夫がなされてきた。

本研究では、小中学校で簡便に染色実験や手芸実習をおこなうことを念頭に置き、アントシアニン系色素を含有する植物として1年中入手可能な赤キャベツを用いて絹布を染色した。種々の染色条件による布の染色性の違いを比較検討し、染色堅牢度について調べた。

2. 方法

標準染色条件の色素溶液は以下のように調製した。市販の赤キャベツ1/4個を包丁で細く切り、同重量の水とともにミキサーで粉碎した。これをネットで液体と固形物に分けた後、液体を吸引ろ過し、色素の抽出液を得た。溶液の pH は塩酸を用いて pH 3 に調整した。標準条件以外に色素濃度を上記の2倍にする場合は、加える水をキャベツの重量の半分とし、濃度を1/10～8/10にする場合は、上記のように得た色素液を各々希釈して調製した。また、標準条件の pH 3 の他、塩酸、酢酸、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を1から13まで変えた溶液も調製した。水はすべて超純水

* 弘前大学教育学部家政教育講座
Department of Home Economics, Faculty of Education, Hirosaki University

(10.5 MΩcm) を用いた。

布は絹布（日本規格協会，JIS 染色堅牢度試験用添付白布，14目付，平面重54.6 g/m²，厚さ0.10 mm）を用いた。染色前に布を30±2℃のぬるま湯中で10分間の攪拌を2回繰り返して、のり抜きをした。染色は室温で、300 mlビーカーを用いて上記のように調製した色素液10 mlに、5×5 cm²の試料布を浸漬させておこなった（浴比1：75）。浸漬時間は24 hを標準とし、10 min～48 hで比較した。染色後の布は水道水1500 mlでためすぎを2回おこない、実験室内で風乾した。

媒染染色では媒染剤として、アルミニウムカリウムミョウバン (Al)，塩化鉄 (Ⅲ) (Fe)，硝酸カルシウム四水和物 (Ca)，塩化ナトリウム (Na)，硝酸マグネシウム六水和物 (Mg)，硫酸銅 (Ⅱ) 五水和物 (Cu) の6種類の金属を用いた。各々の金属について0.2 wt%水溶液を10 mlずつ調製し、300 mlビーカー中で試料布を浸漬させた。染色液の前に媒染液に浸す前媒染と、後に媒染液に浸す後媒染をおこなった。

染色布の色調は分光式色彩計 SE2000（日本電色㈱）および色彩色差計 CR-400（コニカミノルタ）を用いて測定し、CIE L*a*b* 表色系により L*（明るさ），a*（赤～緑），b*（黄～青）で表した。染色布をすすいで4 h後に乾燥しているのが確認できたので、このときの色調を「染色直後」と呼び、「経過時間0 h」とした。色調の測定は試料布を折りたたんで4枚重ねにし、表裏2ヶ所ずつ、計4ヶ所を測定して平均値を求めた。

染色後の試料布の保存は、実験室内（80～100 lx），紙製の箱中（0 lx），すりガラス越しの直射日光が当たる場所（3500～4500 lx）およびシリカゲルを入れ

た秤量瓶（126 ml）中で比較した。

標準染色条件（色素液の濃度：赤キャベツ＋同重量の水，色素液のpH：3，布の浸漬時間：24 h）で媒染剤を用いずに染色し、実験室内で保存したものを「標準条件」と呼ぶこととした。

3. 結果および考察

3-1. 色素の抽出

赤キャベツの色素は常温の水で簡単に、染色に適する濃度に抽出することができた。また、ミキサーを用いなくても包丁で切ることや、手でちぎるだけでも十分な濃さの色素液を得られることがわかった。これまで酸性抽出^{2, 3, 5)}，煮沸抽出⁵⁾，エタノール抽出⁶⁾，発酵抽出^{3, 4)}，冷凍抽出⁵⁾が工夫されてきたのに対して、非常に操作が簡単で安全であると言える。これは赤キャベツが紫色のジャガイモや米，赤系統の花びらなどに比べて、適度な厚さの中により多くの色素を含むことに起因すると考えられる。季節を問わず身近で安価に入手できることを考え合わせると、小中学校で染色実験や手芸実習に用いる題材として、赤キャベツは適切であると言える。

3-2. 染色液のpHの影響

赤キャベツ：水＝1：1（重量比）で調製した濃度の色素溶液をpH 1～13に調整したところ、図1 (A) に示すように、溶液の色は酸性からアルカリ性へと連続的に変化した。すなわち、pH 3以下で赤，pH 4～7で赤紫からしだいに紫，pH 8で青，pH 9～10で青緑，pH 11で緑，pH 12以上で黄色と、pHの変化と

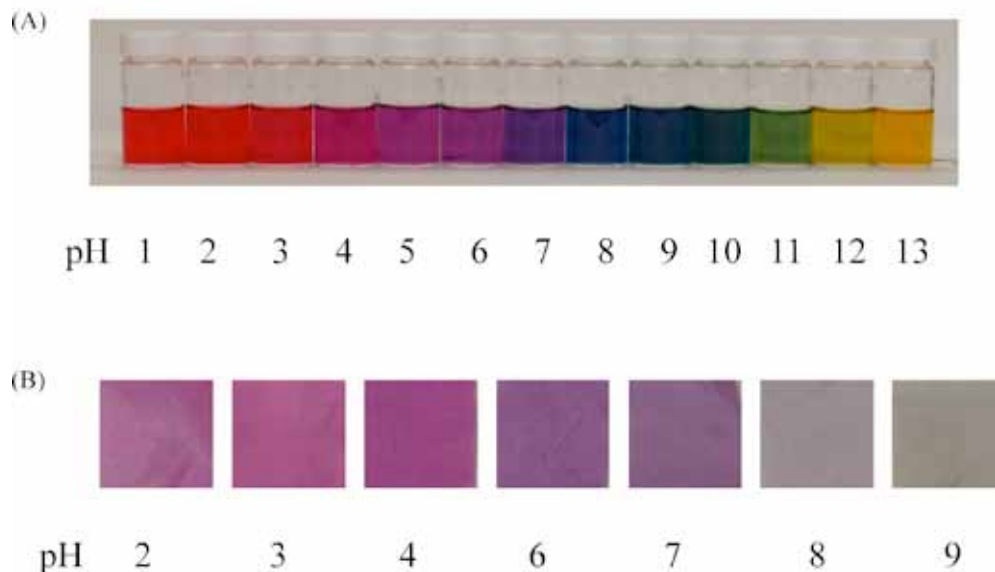


図1 種々のpHに調整した色素溶液(A)とそれらで染色した試料布(B)

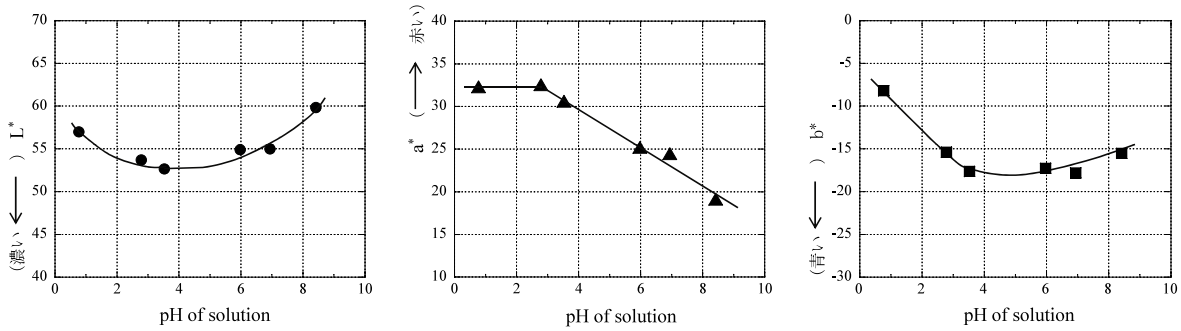


図2 色素液のpHに対する染色布の色調

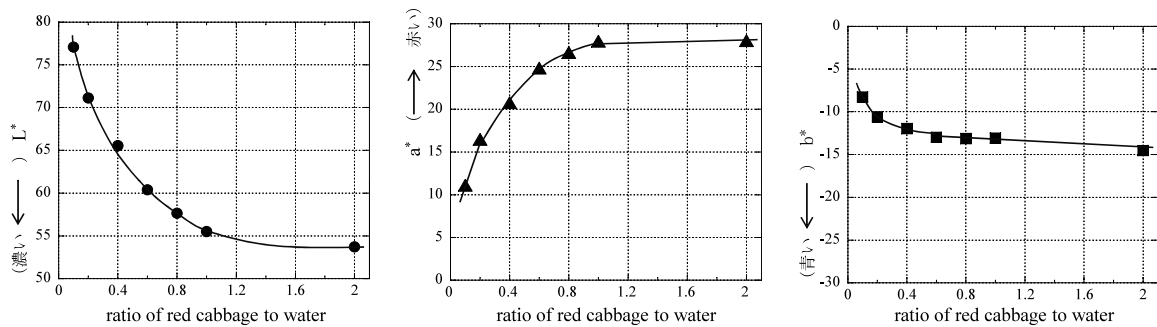


図3 色素液の濃度に対する染色布の色調

ともに様々な色を呈した。絹布はたんぱく質繊維でアルカリに弱いことから、上記の種々のpHの色素液のうちpH 9以下の溶液を用いて、24 h浸漬させた後の試料布の写真を図1 (B)に示している。目視によると、pH 4以下でピンク～赤紫色、pH 5～7で紫系に染まったが、pH 8以上では急激に色が薄くなりほとんど染着しなかった。図2に色素溶液のpHに対して、分光色差計を用いて染色直後の布の色調 (L^* , a^* , b^*)を測定した結果を示す。ここで L^* は明度で、 L^* の数値が大きいほど明度が高い、すなわち、明るいまたは色が薄いことを示し、 L^* が小さいほど色が濃いことを示している。 a^* 、 b^* は色相と彩度を表し、 a^* が大きいほど赤みが強いことを、 $-b^*$ が大きいほど青みが強いことを示している。 L^* の結果から、染色布はpH 1とpH 8で色が薄くなる傾向が見られ、pH 3付近で比較的濃い色に染まった。このことから、酸性が強すぎてもアルカリ性が強すぎても、布の色を濃く染める効果が低下することがわかった。 a^* の結果から、pH 3以下では赤みが強いが、pH 4以上では急激に赤みが減少した。このことから、溶液の赤みと同様に、染色布も酸性条件下で赤みが強いことがわかった。さらに、 b^* の結果から、pH 2以下で青みが少なくなった。しかし、染色布の b^* 値はpH 3以上で大きな変動がなく、赤みと異なり溶液の色が青いpH 8以上の条件でもそれが染色布の色に反映されることはないことがわかった。

以上の結果から、濃くて美しいピンク～赤紫色に染まる酸性条件のうち、比較的環境や体に影響の少ないpH 3でこの後の染色をおこなうことにした。

3-3. 再現性の検証と色素濃度の影響

原料が天然植物であり、同重量の赤キャベツに含有される色素の量や抽出される色素の量が一定ではないことが考えられることから、同一条件で染色した布の色調の再現性を調べるため、赤キャベツ：水＝1：1（重量比）、色素液のpH：3、布の浸漬時間：24 hの条件で染色を5回おこなったところ、 L^* ：51.0～56.0、 a^* ：28.5～31.2、 b^* ：-15.4～-13.1の範囲であり多少差が見られたが、染色条件をいろいろ変えて議論する上で問題とならない再現性が確認できた。

つぎに色素液の濃度を変えて染色をおこなった。pH 3で赤色を呈する色素液を希釈すると、色素量の減少とともにしだいに液は薄い色になった。種々の濃度の色素液で染色をおこなった結果を図3に示す。横軸は色素液の濃度で、赤キャベツに対して半分の重量の水と混合した場合を2、同量の水と混合した場合を1、以下水に対するキャベツの重量を0.8から0.1まで変えた場合を表し、縦軸は染色した布の L^* 、 a^* 、 b^* 値を表している。色素の濃度が高くなるにしたがって L^* が小さく a^* が大きくなり、染色布の色がしだいに濃く赤くなることがわかった。 b^* についても L^* 、 a^*

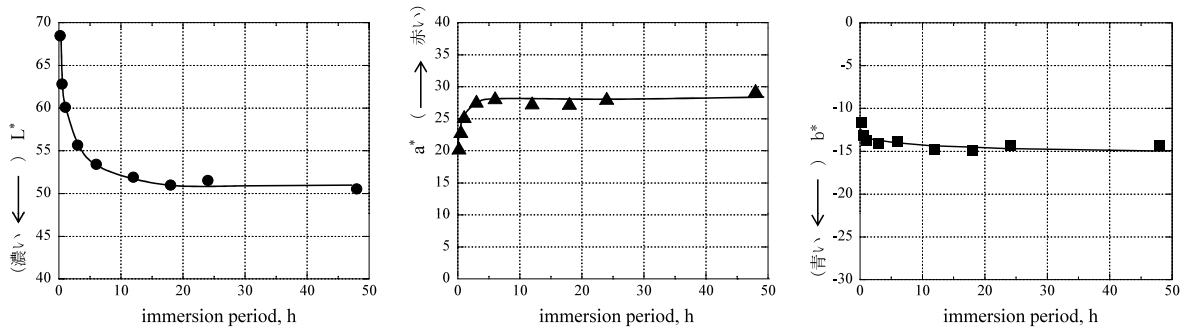


図4 浸漬時間による染色布の色調

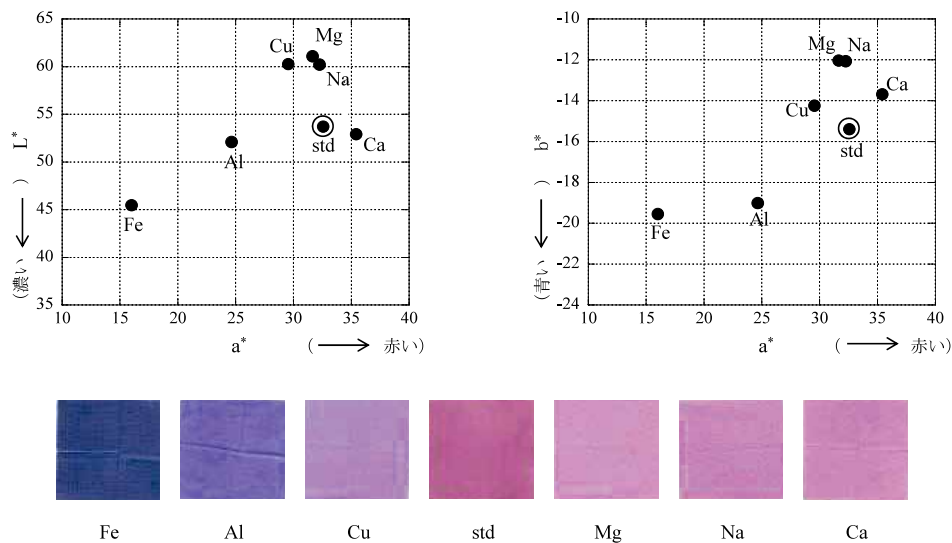


図5 種々の媒染剤を用いて前媒染により染色した布の色調と写真

ほど顕著ではないが、色素濃度の増加とともに $-b^*$ 、すなわち、青みが増加する傾向が見られた。図3の結果から、水と赤キャベツが同重量の条件で、染色布の色調はほぼ平衡に達することがわかったので、今後は色素液の濃度を、赤キャベツ：水=1：1（重量比）の条件で調製した溶液で染色を進めることにした。

3-4. 浸漬時間による影響

試料布を色素液に浸漬する時間による影響を調べるために、赤キャベツ：水=1：1（重量比）、pH 3で布の浸漬時間を10 min から48 h まで変えて染色した布の色調を図4に示す。 L^* については18 h までは浸漬時間が長くなるほど布の色が濃くなる傾向が認められたが、18 h 以上では平衡に達し、それ以上はほとんど濃くならなかった。 a^* および b^* では3 h までは浸漬時間が長いほど濃く染まったが、3 h 以上では変化はほとんどなく、 L^* に比べて短時間で平衡に達した。すなわち、浸漬時間に対する染色布の依存は、色相と彩度についてはほぼ3 h で平衡に達し、明度のみ18 h まで変化し続けることがわかった。今後は L^* 、 a^* 、

b^* がすべて平衡に達する18 h 以上で、実験のしやすさを考慮して、浸漬時間を24 h で進めることにする。

また、これまでの結果から、赤キャベツ：水=1：1（重量比）、pH 3、布の浸漬時間24 h の条件を「標準の染色条件」と呼ぶことにする。

3-5. 布の色における媒染剤の効果

標準条件で絹布の染色をおこない室内で保存した場合、2～3 d 後から退色し始めることが目視でも確認された。一般に、天然染料は堅牢度が低いと言われる¹⁾が、本研究の絹布染色においてもそのとおりであることがわかった。そこで、堅牢度を向上させるため、種々の金属を媒染剤として用いた。媒染剤は染色布の堅牢度を上げると同時に、発色させる役目もあり^{2, 5, 6)}、1種類の色素でも用いる金属によりさまざまな色の布を得ることができる。本研究では、Al, Fe, Ca, Na, Mg およびCuの6種の金属を媒染剤として使用し、色素液に浸ける前に媒染液に浸ける前媒染と、色素液に浸けた後に媒染液に浸ける後媒染により染色をおこなった。図5に前媒染により染色した布の色調と写真を示

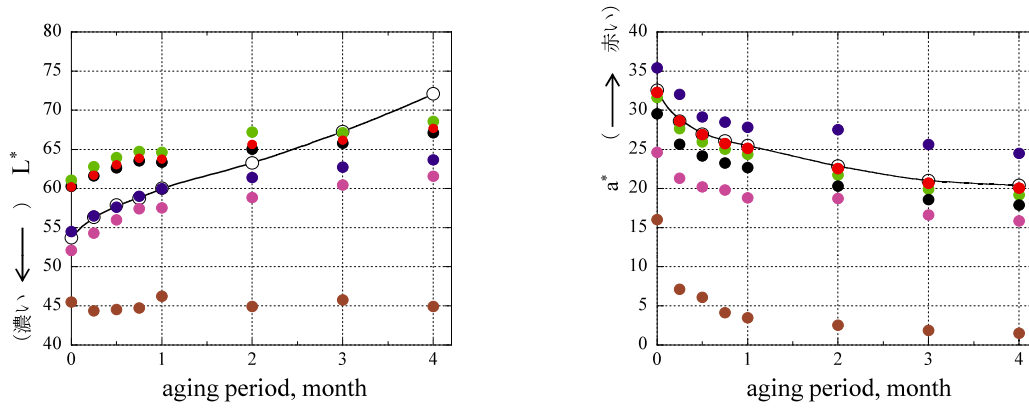


図6 種々の媒染剤を用いて前媒染により染色した布の色調の経時変化
○:媒染剤なし(標準), ●:Mg, ●:Na, ●:Cu, ●:Ca, ●:Al, ●:Fe

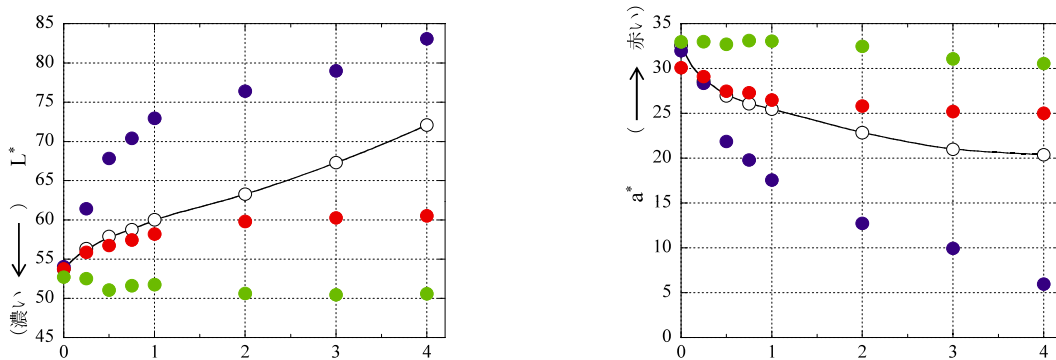


図7 保存環境による染色布の色調の経時変化
○:実験室内(標準), ●:箱の中, ●:直射日光, ●:秤量瓶+シリカゲル

している。後媒染の結果も前媒染の場合と大きな差はなかったため、ここでは前媒染について述べる。媒染剤を使用しない場合を「標準条件 (std)」と呼ぶと、それに比べてFe媒染ではL*が低くて濃い色に染着し、Na, MgおよびCu媒染ではL*が高くて染色布の色が薄いことがわかった。a*値を標準条件と比較するとCaで少し高く、Na, Mgは同程度、Cuの場合は少し低いが、これらは比較的近い値となっている。これに対してAlでは明らかに低い値を示し赤みが少ないことがわかった。さらに、Feの場合は一層低くなっており、非常に赤みが少ないことがわかる。-b*値は媒染剤を使用しない場合に比べてCa, Cuは同程度であったが、Na, Mgは小さく青みが少なかった。AlおよびFe媒染では-b*が高く、青みが強かった。

以上のL*, a*およびb*の結果を総合的に考えると、媒染剤を用いない標準条件と、媒染剤としてCaを使用した場合は濃いピンク～赤紫系の色に染まるが、Na, Mgの場合は少し色が薄いためによりピンク色に感じられる。これらと比べてCu媒染では-b*は

それほど差がないにもかかわらずa*が低いことから、青みが感じられ紫色になる。AlとFeでは青みが強く、Alでは青紫色に、Feでは非常に濃い青色に染色できることがわかった。

3-6. 染色堅牢度における媒染剤の効果

染色堅牢度を調べるために、染色直後から4ヶ月までの染色布のL*とa*の経時変化を図6に示した。b*についても同様の傾向が見られたが変化量が小さかったので、L*とa*について述べる。ここで媒染剤を使わない標準条件を○で表している。まずL*について見ると、Fe媒染以外は時間の経過とともに試料布のL*が増加していることから、染色布の色が少しずつ薄くなるのがわかるが、6種類の媒染剤を用いた場合は、いずれも標準条件よりも傾きが小さいことからL*の増加が抑えられ、退色が抑制されることを示している。染色直後の時点で、媒染剤を使用しない場合に比べてNa(●), Mg(●), Cu(●)を用いると薄い色に染色されるため、2ヶ月後までは薄い色であったり、Ca(●)は標準条件と同程度であった

りするが、2ヶ月以降では逆転し、濃い色を維持することがわかった。Al (●), Fe (●) では標準条件よりも常に濃い色が維持され、特にFe媒染では全くL*の変化がないことがわかった。つぎにa*の経時変化を見ると、媒染剤を使用しない場合(O)も種々の媒染剤を用いた場合も染色後1ヶ月後までにかかなり赤みが低下し、その後a*の変化が緩慢になった。その変化の程度は媒染剤の使用の有無でほとんど変わりがなく、染色直後の赤みの強さがそのまま時間を経た後の色に反映されると言える。したがって、図5で染色後の布の色について考察したのと同様に、標準条件と比較してCaで少し高く、Na, Mgは同程度、以下Cu, Al, Feの順に低くなっており、染色後4ヶ月後にCaからAlまでの差は少し縮まっているものの、その順序は変化がないことがわかった。

以上の結果から、染色布の色は媒染剤を用いないと時間の経過とともにしだいに退色し、染色後4ヶ月後も色が薄くなり続けるが、媒染染色をおこなうことによりL*の変化を抑制し、染色堅牢度を維持する効果が認められた。特に、Fe媒染では染色後4ヶ月後も全く染色布の色が薄くならなかった。本研究において媒染剤を使用する効果は、ピンク系～紫系～青系と様々な色に染色することに加えて、染色布の濃さを維持するという点でも効果があることがわかった。

3-7. 保存条件の影響

一般に、衣服の色を退色させる要因として、日光(紫外線)、摩擦、水(洗濯、汗、海水など)、塩素、クリーニング溶剤などが挙げられる¹⁾が、本研究の染色布を実験室内で保存する状況で考えられる要因である光について、保存条件を変えて染色布の色調の経時変化を染色後4ヶ月まで調べ、L*とa*について図7に示した。b*についても同様の傾向が見られたが変化量が小さかったので、L*とa*について述べることにする。実験室内(80~100 lx)で保存した場合を標準条件(O)とし、その他、光を遮るため実験室に置いた紙製の箱中で保存した場合(●), 実験室の窓際に置いて昼間はガラス越しの直射日光が当たる状態(晴天時で4500 lx)に置いた場合(●)を比べると、明らかに光が当たる状態ほどL*, a*ともに退色が激しく、これと反対に光を遮って保管した場合は退色が抑制されることがわかる。しかし、ほぼ真っ暗だと考えられる箱の中でもL*とa*の変化が続くことから、別の要因について考えることにした。

最近、染色布を退色させる要因として空気中の酸化

窒素濃度が挙げられるようになった。そこで、シリカゲルを入れた秤量瓶(126 ml)中に染色布を入れ、これを実験室内に置いて布の色調の経時変化を追跡した。結果を図7に●で示しているが、L*, a*ともに4ヶ月後でもかなり維持され、染色布の退色がほぼ防げることがわかった。この保存条件では、小さい秤量瓶により布が触れる空気の量が少ないことに加えて、シリカゲルで空気中の湿気を除去していることが効果を上げたと考えられるが、小さい秤量瓶に入れるために布をたたむことで布にあたる光の量も少なくなることや、秤量瓶のガラスが無色透明であっても紫外線を吸収する効果があることも付随的に起こってしまう。以上の結果より、本研究での染色布の退色に影響する要因は光(紫外線)、触れる空気の量(酸化窒素濃度)、湿度などが考えられるが、そのうちのどの要因が大きいのかを結論付けるためには、他の要因を一定にした上で1つの要因を変化させて調べる必要がある。しかし、光を遮るためや低湿度を保つために布を容器内で保存すると、同時に触れる空気量を減少させることになり、厳密に1つの要因だけを変化させるにはさらなる設備と条件設定が必要であると考えられる。

しかし、本研究において、堅牢度の低い天然植物から抽出したアントシアニン系色素による染色布を、ほとんど退色させずに長期間保存できる環境条件を見つけたことは、大いに意義があると言える。

4. 結論

身近な赤キャベツのアントシアニン系色素を用いて、種々の条件で絹布の染色をおこない、染色布の色調を測定し、CIE L*a*b*表色系により評価した。染色条件による色調の違いや保存条件による染色堅牢度を調べたところ、次のようなことがわかった。

1. アントシアニン系色素は常温の水で簡単に赤キャベツから抽出でき、絹布を染めることができた。
2. 染色布の色調は色素液のpHに敏感に左右され、pH 4以下でピンク～赤紫系、pH 5～7で紫系に染まったが、pH 8以上ではほとんど染着しなかった。
3. 水に対する赤キャベツの重量比が1以下では、溶液中の色素濃度が高くなるにしたがい、染色布の色も濃くなった。
4. 浸漬時間が18h以内では浸漬時間が長くなるほど布の色が濃くなったが、約18hで平衡に達した。
5. 6種類の金属を媒染剤として用いたところ、ピンク系、紫系、青系など様々な色に染色すること

が可能になった。また、色の濃さを維持させる効果が認められ、染色堅牢度が向上した。

6. 染色布の日光堅牢度は低かったが、低湿度で小さい容器中で保存することにより、染色直後の色を長期間維持して保存できることがわかった。

以上、本研究で用いた手法と得られた結果から、小中学校でも簡単に染色実験や手芸実習が実施できると考えられる。さらに、弘前で有名なリンゴや桜をはじめとする天然アントシアニン系染料を用いて、これまで以上に様々な色の染色工芸品が作製される可能性が示された。

参考文献

- 1) 中島利誠編著, 衣生活論, 光生館, 2002, p.129
- 2) P. S. Vankar, D. Shukla, Natural Dyeing with Anthocyanins from *Hibiscus rosa sinensis* Flowers, J. Appl. Poly. Sci., 122, 3361-3368, 2011
- 3) 道明美保子, 雲出三緒, 清水慶昭, ポピーの花弁から得たアントシアニン系色素による絹布の染色—抽出方法および前処理の影響—, 蚕糸・昆虫バイオテック76 (1), 63-67, 2007
- 4) 道明美保子, 今村香菜江, 佐藤友香, 清水慶昭, ポピーの花弁から得たアントシアニン系色素による絹布の染色—染色温度・時間および洗浄剤の影響—, 蚕糸・昆虫バイオテック77 (1), 53-57, 2008
- 5) 佐々木麻紀子, 身近な植物を用いた染色について—シャドークイーンを用いた染色—, 東京家政学院大学紀要, 第50号, 13-20, 2010
- 6) 小河拓也, 池上勝, 三好昭宏, 井上義正, 紫黒米「むらさきの舞」アントシアニン色素の特性, 兵庫農技総セ研報 (農業) 53, 13-16, 2005

(2013. 1. 7 受理)