

# 赤キャベツのアントシアニン系色素による絹布の染色 —媒染条件と保存条件による比較—

## Silk Fabric Dyeing with Anthocyanins from Red Cabbage —Influence by Mordanting and Storage Conditions—

安川あけみ\*・千田 愛弓\*・前田 圭香\*・小澤 真帆\*・葛西 美樹\*\*  
Akemi YASUKAWA \*・Ayumi CHIDA \*・Keika MAEDA \*  
Maho OZAWA \*・Miki KASAI \*\*

### 要 旨

赤キャベツから得た色素液を用いて、無媒染およびナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)および銅(Cu)の6種の媒染剤を用いた後媒染により染色した絹布の色調を、CIE L\*a\*b\*表色系により評価した。無媒染、Na、MgおよびCa媒染ではピンク系に染まり、媒染液濃度が高くなると徐々に色が濃くなった。AlおよびCuの系では、媒染液濃度が低い場合、染色布は紫みを帯びたピンク色に染まったが、濃度の上昇とともに、しだいに赤みが減少し青色に変化した。Fe媒染では低濃度で青色を呈し、濃度が上がるとしだいに茶色みが強く表れた。Al、FeおよびCuの系では媒染により堅牢度が向上したが、媒染液濃度に対する傾向は一定でなかった。染色布を明るさ、湿度、容器の大きさが異なる条件で6ヶ月間保存して染色布の色調変化を調べた結果、染色布を変退色させる要因は第一に光、次いで空気中の水分、それに次いで窒素酸化物等の空気中の成分と考えられた。

キーワード：赤キャベツ、アントシアニン、絹布、媒染染色、染色堅牢度

### 1. 緒言

赤キャベツ（一般には紫キャベツと呼ばれることが多い）、ツバキやポピーの花、紫芋、紫黒米、カシス、ブルーベリーなど赤～紫色の天然植物中にはアントシアニン系色素が含有されており、これらの天然植物を用いた絹布や綿布の染色が報告されている<sup>1-6)</sup>。我々はこれまでに、アントシアニン系色素を含有する天然植物として1年中入手可能な赤キャベツの抽出液を用いた絹布の染色について、色素液の濃度やpH、布の浸漬時間を変えた染色の結果や、媒染剤の効果について報告した<sup>7)</sup>。その研究において、布はpH4以下の色素液でピンク系に染まるが、色素液の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、赤みが弱くなった。また、媒染剤の使用により染色堅牢度が向上することがわかった。また、無媒染染色布でも染色布をシリカゲルを入れた秤量瓶中(126 cm<sup>3</sup>)で保

存することにより、長期間、色を維持できることがわかった。

本研究では赤キャベツを用いた絹布の染色において、媒染剤の種類と媒染液の濃度の違いによる染色布の色調を調べ、染色堅牢度への影響を比較した。さらに、アントシアニン系の天然染料は染色堅牢度が低いとされているので<sup>4, 6, 8)</sup>、保存条件による染色布の色調の変化を比較検討し、染色布を変退色させる要因について考察した。

### 2. 方法

赤キャベツの色素溶液は以下のように調製した。市販の赤キャベツ200 gを粗く切ってミキサーに入れ、キャベツの半分の重量(100 g)の水を加え粉碎、攪拌した。これを排水口用ネットで液体と固形物に分けた後、液体を吸引ろ過し、色素液を得た。溶液のpH

\* 弘前大学教育学部家政教育講座  
Department of Home Economics, Faculty of Education, Hirosaki University  
\*\* 弘前大学大学院教育学研究科  
Graduate School of Education, Hirosaki University

は塩酸を用いて pH 3 に調整した。水はすべて超純水 ( $>18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) を用いた。

布は絹布 (日本規格協会、染色用白布、羽二重14目付、平面重 $54.6\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 、厚さ $0.10\text{mm}$ ) を用い、のり抜きとして $30\pm 2^\circ\text{C}$ の温湯中で10分間の攪拌を2回繰り返した。無媒染染色の方法は、 $300\text{cm}^3$ ビーカーを用いて、上記のように調製した色素液 $10\text{cm}^3$ に、試料布 ( $5\times 5\text{cm}^2$ ) を、浴比 $1:75$ 、室温 ( $22\pm 2^\circ\text{C}$ ) で24h 浸漬させて行った。染色後の布は水道水 $1.5\text{dm}^3$ でためすぎを2回行い、実験室内で風乾した。

媒染染色は以下のようにおこなった。媒染剤として、塩化ナトリウム (Na)、硝酸マグネシウム六水和物 (Mg)、硝酸アルミニウム九水和物 (Al)、硝酸カルシウム四水和物 (Ca)、塩化鉄 (III) (Fe) および硫酸銅 (II) 五水和物 (Cu) の6種類の金属を用いた。 $300\text{cm}^3$ ビーカーを用いて、各々の金属の水溶液 $10\text{cm}^3$ に、無媒染染色と同様の条件で色素溶液に浸漬させた後の布を、水洗せずに浸漬させて後媒染を行った。媒染液の濃度は $0.005$ 、 $0.01$ 、 $0.05$ 、 $0.20$ および $0.50\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の5段階とした。

染色布の色差は分光式色彩計 (日本電色(株) SE2000) を用いて測定し、CIE  $L^*a^*b^*$  表色系により  $L^*$  (明度)、 $a^*$  (赤～緑)、 $b^*$  (黄～青) で表した。染色布をすすいで4h後に乾燥しているのが確認できたので、このときの色差を経過時間0hとした。色差の測定は試料布を折りたたんで4枚重ねにし、 $10\text{mm}$ φの試料台とレンズを用いて表裏2ヶ所ずつ、計4ヶ所おこない、平均値を求めた。

染色布の保存条件による退色性を調べるために、明るさ、保存容器の大きさ、湿度が異なる環境で保存した染色布の色差を、6ヶ月間、継続測定した。実験室内 (昼間、 $200\text{--}500\text{lx}$ ) で容器に入れずに保存した場合 (室内オープン) のほか、光の影響を受けない暗所 (電源を入れないオープン中、 $0\text{lx}$ ) で、触れる空気の色量を変化させるため、 $0.1\text{dm}^3$ および $5\text{dm}^3$ の密閉容器に入れた場合および容器に入れない場合 (暗所オープン) を比較した。このとき、容器に入れた条件ではシリカゲルの有無も比較した。異なる湿度で保存した場合を詳細に検討するために、塩化リチウム (LiCl)、酢酸カリウム ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ )、硫酸水素ナトリウム ( $\text{NaHSO}_4$ ) の各飽和水溶液および水を入れた同じ大きさの4つのデシケーター中で、染色直後から6ヶ月後まで、染色布を保存した。各デシケーター内における6ヶ月間の湿度は、LiCl :  $11\pm 1\%$ 、 $\text{CH}_3\text{COOK}$  :  $22\pm 1\%$ 、 $\text{NaHSO}_4$  :  $61\pm 1\%$ 、水 :  $99\%$  で、期間中ほぼ一

定に保たれた。デシケーターは光の影響をなくすために暗所 ( $0\text{lx}$ ) に置いた。各所の照度はデジタル照度計 (東京光電 (株) ANA-F11) を用いて測定した。

染色布の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) に対する堅牢度試験は、(一財) ニッセンケン品質評価センターに依頼して、JIS L 0855<sup>9)</sup> に基づく弱試験 (1 cycle) をおこなった。

### 3 結果と考察

#### 3-1. 無媒染の染色布の色調と再現性

赤キャベツの色素溶液を用いて、媒染剤を用いずに染色した絹布の写真を図1 (A) に示している。ピンク系の色にムラなく染まっていることが目視からわかる。ここには写真を示していないが、同じ条件で4回染色をおこなったところ、少しずつ色の差はあるものの、いずれもムラなくピンク系の色に染まった。これらの染色布について、色差計により  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  を測定したところ、4回の平均値とその範囲は各々、 $L^*$  :  $47.24$  ( $45.45\text{--}49.27$ )、 $a^*$  :  $35.18$  ( $34.12\text{--}36.50$ )、 $b^*$  :  $-16.07$  ( $-18.43\text{--}-14.82$ ) で、いずれも多少の差はあるが、原料が天然植物であることから、同じ重量の赤キャベツ中に含まれる色素の量には差があると考えられ、良好な再現性であると言える。

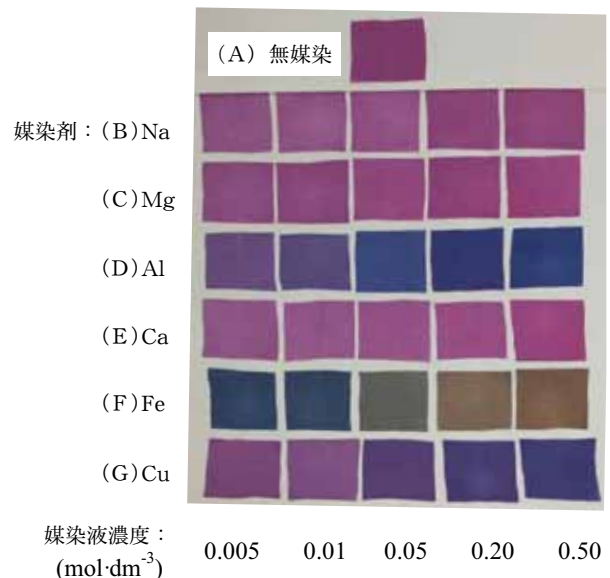


図1 種々の条件で染色した絹布の写真  
(A) : 無媒染, 媒染剤 (B) : Na, (C) : Mg, (D) : Al,  
(E) : Ca, (F) : Fe, (G) : Cu,  
媒染液濃度 :  $0.005$ ,  $0.01$ ,  $0.05$ ,  $0.20$ ,  $0.50\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

#### 3-2. 媒染剤の種類と媒染液の濃度の影響

媒染剤の働きには、不溶性で安定な金属錯体を形成することで、色素と被染物を強固に結びつけること

と、用いる染材が例えば赤キャベツ 1 種類でも、用いる金属によりさまざまな色に発色させることがある<sup>2-4, 8-10)</sup>。本研究では、Na、Mg、Al、Ca、Fe および Cu の 6 種の金属を媒染剤として使用し、媒染液の濃度を 0.005 から 0.50 mol·dm<sup>-3</sup> まで 5 段階に変化させて、後媒染により染色を行った。図 1 (B)~(G) に媒染染色後の染色布の写真を示している。目視によれば、(B)Na、(C)Mg、(E)Ca 媒染ではいずれもピンク系で、(A) の無媒染とよく似た色調を示し、媒染液濃度による色調の変化は明らかではなかった。一方、(D)Al、(F)Fe、(G)Cu の系では媒染液濃度により色調が異なった。すなわち、(D)Al では最も薄い濃度 (0.005 mol·dm<sup>-3</sup>) で染色布は紫色を呈し、濃度の上昇とともにしだいに赤みがなくなり、青みが強くなった。(G)Cu では 0.01 mol·dm<sup>-3</sup> 以下ではピンク系の色に染まり、0.05 mol·dm<sup>-3</sup> 以上ではしだいに青みが強くなることわかった。(F)Fe 媒染では最も薄い濃度から赤みは感じられず青色を呈し、0.05 mol·dm<sup>-3</sup> では灰色になり、0.20 mol·dm<sup>-3</sup> 以上では茶色がしだいに濃くなった。これは Fe イオンの色が強く出たのではないかと考えられる。

種々の条件で染色した布の色差測定をおこない、媒染剤の濃度に対してプロットした結果を図 2 (A)~(C) に示している。まず L\* (明度、図 2 (A)) について見てみると、最も低濃度の 0.005 mol·dm<sup>-3</sup> では無媒染 (○) に比べて Fe (●) でのみ低くなり、濃く染まった。それ以外では Al (●) と Cu (●) では少し薄く、Na (●)、Mg (●) および Ca (●) ではさらに薄く染まり、媒染剤により染着する色の濃さが異なることがわかった。媒染液の濃度が上がるとともに、Na (●)、Ca (●) および Mg (●) では 0.20 mol·dm<sup>-3</sup> まで少し濃くなるが、それ以上ではあまり変わらなかった。一方、Al (●) と

Cu (●) では、媒染液濃度を上げるとかなり急激に濃く変化することがわかった。また、Fe 媒染 (●) は 0.20 mol·dm<sup>-3</sup> までは色が薄くなり、それ以上ではあまり変わらなかった。

図 2 (B) は媒染液濃度に対する a\* (赤み~緑み) の変化を示している。すべてプラスの a\* 値であり、赤みをもつことがわかった。低濃度の 0.005 mol·dm<sup>-3</sup> では、無媒染 (○) に比べてすべての媒染剤で a\* の値が低く、赤みが少ないことがわかった。中でも Fe (●) が最も低く、それに次いで Al (●) で赤みが低かった。媒染液濃度の上昇とともに、Mg (●)、Ca (●) および Na (●) では少し増加するが、Cu (●) と Al (●) では急激に低下し、Fe 媒染 (●) は赤みが低いまま推移した。

図 2 (C) は b\* (黄み~青み) をプロットしたものであり、プラス値が黄みを、マイナス値が青みを表す。本研究で得られる染色布の色はピンク~赤紫色で青みを含むものが多く、Fe (●) の高濃度を除いてマイナス値を示した。濃度 0.005 mol·dm<sup>-3</sup> では、無媒染の場合 (○) と比べて、媒染剤使用による大きな差は認められなかったが、Al (●) で少し b\* のマイナス値が大きく、青みが強かった。媒染液の濃度を上げて、Na (●)、Mg (●)、Ca (●) では b\* 値にほとんど変化はないが、Cu (●) と Al (●) では青みが強くなった。Fe (●) では逆に弱くなり、0.20 mol·dm<sup>-3</sup> 以上でプラス値をとることから青みから黄みに転ずることがわかった。これは鉄イオンの影響が強く出たものと考えられ、アントシアニン由来の赤~紫色の色彩を染着させるためには、Fe 媒染では媒染液濃度を低く抑える必要があることがわかった。

以上述べた、媒染液の種類と濃度を変えて染色したすべての布について、図 3 で a\* 値と b\* 値の関係をプロットしている。この図から Fe (●) 媒染以外の布に

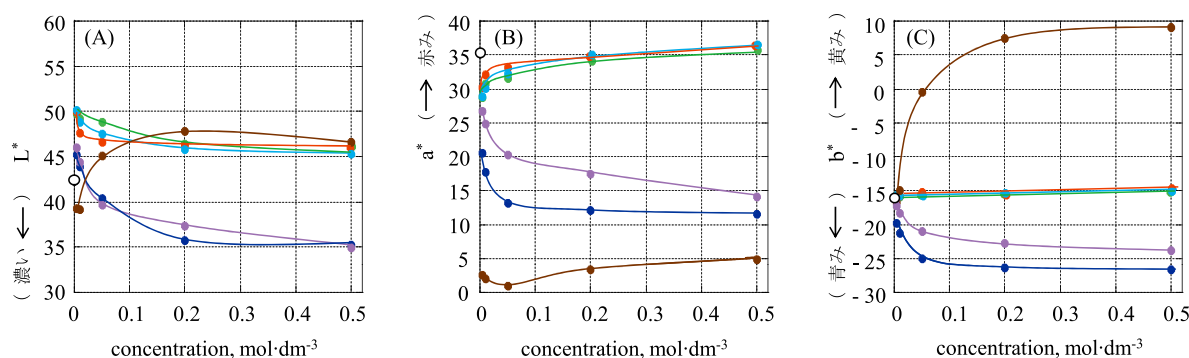


図 2 媒染液の濃度に対する染色布の色調. (A) : L\*, (B) : a\*, (C) : b\*.  
○ : 無媒染, ● : Na, ● : Mg, ● : Al, ● : Ca, ● : Fe, ● : Cu

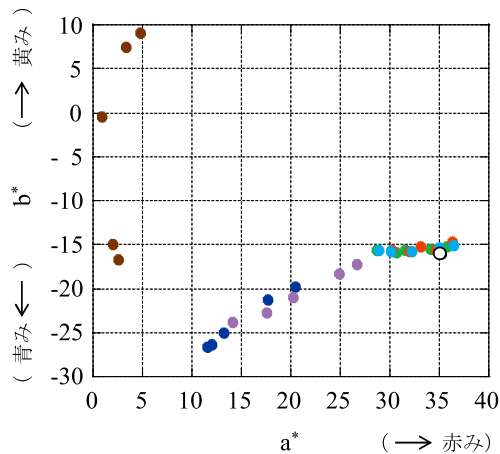


図3 種々の染色布の  $a^*$  と  $b^*$  の関係  
○: 無媒染, ●: Na, ●: Mg, ●: Al, ●: Ca, ●: Fe, ●: Cu

については、媒染剤の種類や濃度が変わっても、無媒染 (○) の場合を含めて、すべて1本の線上に乗ることがわかる。すなわち Mg (●)、Ca (●)、Na (●) の3系列および無媒染 (○) では赤みが強く、Cu (●)、Al (●) の順に赤みが減って青みが増えるものの、変化は連続的である。赤キャベツの色素であるアントシアニン系色素の水溶液は pH によって酸性領域では赤、中性領域で紫、弱アルカリ性領域で青色を呈するが、本実験で用いた媒染液の pH は、最も濃い  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  で Mg, Ca, Na, Cu, Al, Fe が各々 pH 5.80, 5.70, 5.76, 3.82, 2.54, 1.34であった。したがって、図3に示した色の変化が媒染液の pH による呈色の相違でないことは明らかで、媒染剤の金属と色素で生成される金属錯体の色の違いであると言える。Fe についてはいずれの濃度でも赤みが少なく、 $b^*$  値はプラス (黄み) からマイナス値 (青み) まで幅広く変化することがわかった。媒染すると多くの場合、無媒染 (○) に比べて赤みが弱く、青みが強くなるので、求める色により媒染剤の種類と濃度を選ぶ必要がある。

### 3-3. 媒染による堅牢度の変化

無媒染で染色し、実験室中 (昼間、200 - 500 lx) で保存した布について、色差の経時変化を6ヶ月後まで調べた結果を図4 (A) ~ (C) に○で示している。時間とともに色の濃さ  $L^*$  (図4 (A))、赤み  $a^*$  (図4 (B))、青み  $b^*$  (図4 (C)) がすべて変化し退色することがわかる。これを媒染染色した場合と比較するため、Na, Mg, Al, Ca, Fe および Cu の6種の媒染剤を用い、媒染液の濃度を5段階に変えて染色をおこない、同様の環境で保存した。Al の系での結果を同じく図4 (A) ~ (C) に示している。媒染液濃度は低い方から  $0.005$  (●)、 $0.01$  (●)、 $0.05$  (●)、 $0.20$  (●)、 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (●) である。 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  すべてについて、いずれの濃度でも無媒染 (○) に比べてグラフの傾きが緩慢になっていることから、Al で媒染染色することで染色堅牢度が向上することがわかった。媒染液の濃度による比較をおこなうと、 $a^*$  (図4 (B)) で濃い3段階 (●、●、●) で順位が入れ替わっているものの、それ以外は、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  すべてにおいて、媒染液濃度が上がるとともに変退色が抑制され、堅牢度が向上することがわかった。特に  $L^*$  と  $b^*$  については、高い濃度で染色した場合 (●、●) に、長期間染色直後の色が保たれることがわかった。ここには示していないが、Cu 媒染でもほぼ同様の結果が得られた。

同様に Fe 媒染で染色した布の色調の経時変化を図5 (A) ~ (C) に示している。 $L^*$  (図5 (A)) については、いずれの媒染液濃度でも無媒染 (○) に比べて非常に顕著な変退色抑制効果を示し、高濃度 (●、●、●) では6ヶ月後でも全く色が薄くならず、低濃度 (●、●) でもかなり変退色を抑制することがわかる。 $a^*$  (図5 (B)) については、いずれの濃度でも染色直後にすでに赤みがほとんどない色調であったが、

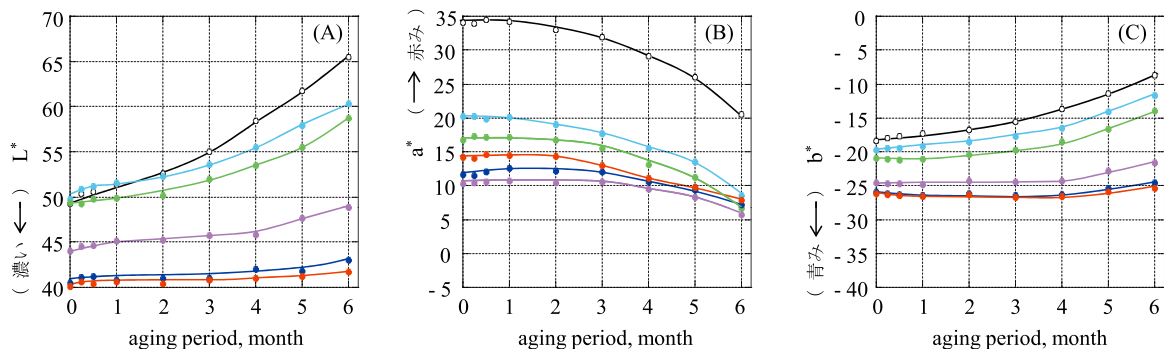


図4 種々の濃度の Al 媒染による染色布の色調の経時変化. (A) :  $L^*$ , (B) :  $a^*$ , (C) :  $b^*$ .  
○: 無媒染, ●:  $0.005$ , ●:  $0.01$ , ●:  $0.05$ , ●:  $0.20$ , ●:  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

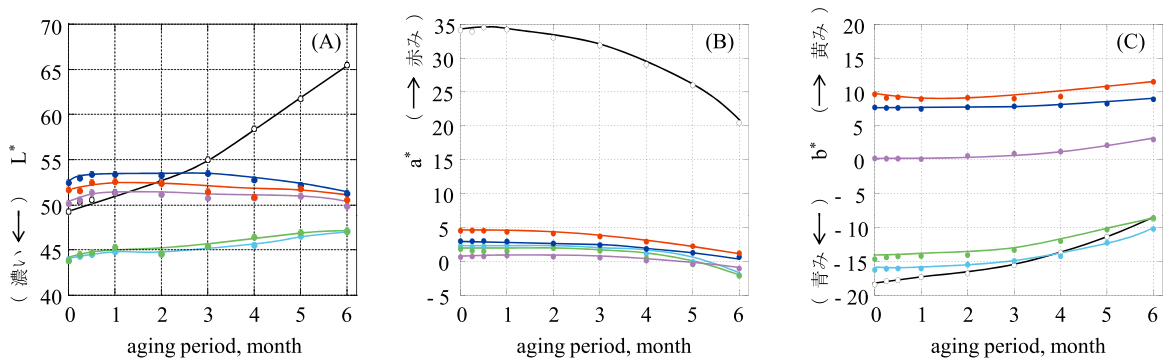


図5 種々の濃度のFe媒染による染色布の色調の経時変化。(A):  $L^*$ , (B):  $a^*$ , (C):  $b^*$ .  
○: 無媒染, ●: 0.005, ●: 0.01, ●: 0.05, ●: 0.20, ●: 0.50 mol·dm<sup>-3</sup>

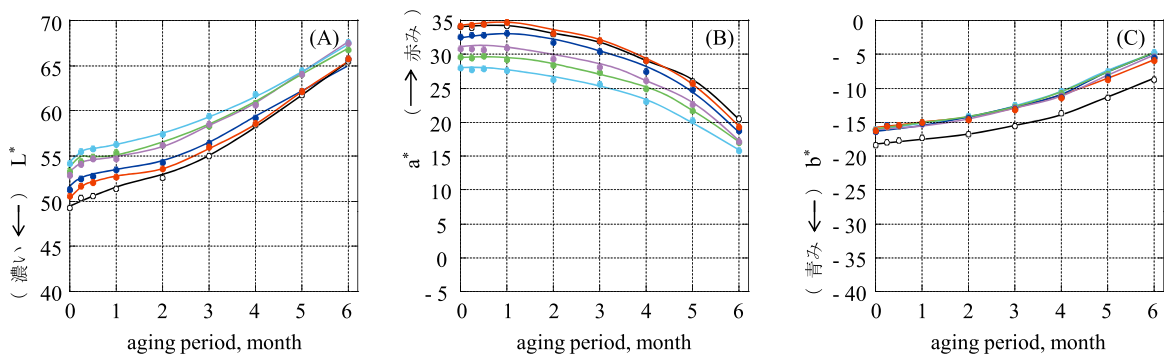


図6 種々の濃度のNa媒染による染色布の色調の経時変化。(A):  $L^*$ , (B):  $a^*$ , (C):  $b^*$ .  
○: 無媒染, ●: 0.005, ●: 0.01, ●: 0.05, ●: 0.20, ●: 0.50 mol·dm<sup>-3</sup>

それが変化することはほとんどなく、無媒染 (○) で変化が大きいことに比べると、色を保つ効果が高いことがわかる。 $b^*$  (図5 (C)) は  $L^*$ 、 $a^*$  に比べれば、無媒染 (○) で元々変化の少ない要素ではあるものの、高濃度 (●、●) ではより変化が小さく、低濃度 (●、●) でも無媒染 (○) に比べて変化が緩慢で染色布の色を保つ効果があることがわかった。以上のように、Fe 媒染では染色布の色調が無媒染とは異なるものの、堅牢度は格段に向上すると言える。

しかし、媒染による堅牢度の向上はすべての金属で見られものではなかった。Na 媒染の場合を図6 (A) ~ (C) に示している。 $L^*$  (図6 (A)) ではいずれの濃度でも、無媒染 (○) と比較してわずかに傾きが小さく、退色が抑えられる傾向が認められるが、 $a^*$  (図6 (B)) の高濃度条件 (●、●、●) については、無媒染 (○) と同程度の変色が起こった。 $b^*$  (図6 (C)) についてもすべて濃度で堅牢度への影響は見られなかった。この傾向は Mg、Ca の系でも同様で、媒染による堅牢度の向上効果はほとんど認められなかった。

以上の結果から、無媒染と似たピンク系の色に染色できる Na、Mg および Ca を媒染剤として使用する

と、堅牢度を向上させる効果が低いが、Al、Fe および Cu を用いるとピンク系以外の色 (青色または灰色 ~ 茶色) に染まる条件で、堅牢度を上げることができたことがわかった。言い換えれば、ピンク系の色に染色された場合に退色しやすいとも言える。以前の研究で「6種すべての金属で媒染による堅牢度の向上が認められた」<sup>7)</sup> と報告したが、前回と今回では染色液の濃度が異なる。前は「赤キャベツと同重量の水」で染色液を調製したが、今回はより布を濃色に染めるために「赤キャベツとその半分の重量の水」で調製をおこなった。無媒染染色布の  $L^*a^*b^*$  の平均値は、前回  $L^*: 53.71$ 、 $a^*: 32.57$ 、 $b^*: -15.40$  に対して、今回  $L^*: 47.24$ 、 $a^*: 35.18$ 、 $b^*: -16.07$  であり、今回の方が濃く、赤く、青みも強く染色されている。これらの結果から、媒染による染色布の変退色抑制効果は、染料濃度が低い場合に、より効果が高いと考えられる。

### 3-4. 保存条件による堅牢度の変化

先の報告で「染色布を変退色させる要因として、光、湿度 (空気中の水分)、触れる空気量」を挙げたが<sup>7)</sup>、このうちどの要因が最も影響を与えるのかを

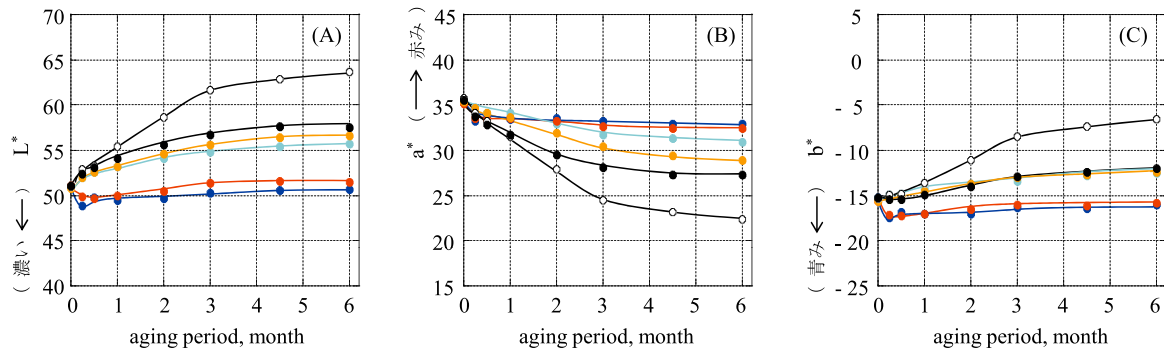


図7 種々の保存条件による染色布の色調の経時変化。(A):  $L^*$ , (B):  $a^*$ , (C):  $b^*$ .

○: 室内オープン, ●: 暗所オープン, ●: 5 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルなし,  
 ●: 0.1 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルなし, ●: 5 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルあり,  
 ●: 0.1 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルあり

調べるために、無媒染染色布を用いて、保存条件による色調の変化を6ヶ月後まで調べた。結果を図7に示している。まず、光の影響を調べるために、染色布を実験室内(室内オープン、○)と暗所で特に容器に入れず(暗所オープン、●)に保存したところ、 $L^*$ (図7(A))、 $a^*$ (図7(B))、 $b^*$ (図7(C))ともに、暗所オープン(●)よりも室内オープン(○)の方が変化が大きいことから、光の影響が大きいことは明らかであった。つぎに、触れる空気量と湿度を変えるために、保存容器の大きさを5 dm<sup>3</sup>および0.1 dm<sup>3</sup>とし、各々シリカゲルを入れた場合と入れない環境を作り、同様に色調の変化を調べた結果を、同じく図7(A)～(C)に示している。保存はすべて光の影響のない暗所(0 lx)でおこなった。まず、触れる空気量については、暗所オープン(●)、5 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルなし(●)および0.1 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルなし(●)を比較すると、 $b^*$ (図7(C))についてはほとんど差が認められなかったが、 $L^*$ (図7(A))と $a^*$ (図7(B))についてはオープン(●)、5 dm<sup>3</sup>容器(●)、0.1 dm<sup>3</sup>容器(●)と容器が小さくなるにしたがって変化が緩慢になっていることから、触れる空気量が多いほど色調が変化しやすいと言える。つぎに、湿度の影響を調べるために、5 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルなし(●)と5 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルあり(●)を、0.1 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルなし(●)と0.1 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルあり(●)を各々比較すると、 $L^*$ (図7(A))、 $a^*$ (図7(B))、 $b^*$ (図7(C))すべてについて、シリカゲルなし(●、●)に比べて明らかにシリカゲルあり(●、●)の方が変化が少なかった。また、シリカゲルを入れた条件で容器の大きさを変えたところ、5 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルあり(●)よりも0.1 dm<sup>3</sup>容器・シリカゲルあり(●)の方が色を保つ効果がわずかに高いものの、

差は大きくなかった。以上の結果より、染色布の変退色抑制には湿度を下げるのが非常に効果があり、それは小さい容器に入れる効果よりも大きかった。

以上の実験はデシケーター中の湿度を下げる目的でシリカゲルを入れたものであるが、それにより空気中の水分以外の成分、例えば染色布の変退色を促すとされる窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)<sup>10,11)</sup>などもシリカゲルに吸着されることが考えられる。そこで、NO<sub>x</sub>だけの影響、または水分だけの影響を調べることにした。まず、6種類の媒染剤で媒染染色した布と、無媒染染色布について、NO<sub>x</sub>に対する堅牢度試験をおこなった。前述の「3-2. 媒染剤の種類と媒染液の濃度の影響」より、できるだけアントシアニン色素の影響が大きい色に染色された条件として、媒染剤溶液の濃度を、Na、Mg、CaおよびCuでは0.50 mol・dm<sup>-3</sup>、AlとFeでは0.005 mol・dm<sup>-3</sup>とした。弱試験(1サイクル)の結果、各々の染色布のNO<sub>x</sub>堅牢度は、無媒染: 4-5、Na: 4-5、Mg: 4-5、Al: 4-5、Ca: 4、Fe: 4-5、Cu: 4であり、いずれも比較的良好であった。これにより、空気中のNO<sub>x</sub>が堅牢度を低下させる大きな要因ではないことと、媒染によりNO<sub>x</sub>に対する堅牢度が向上するとは言えないことがわかった。

つぎに、湿度による影響を確かめるために、3種類の試薬、LiCl、CH<sub>3</sub>COOK、NaHSO<sub>4</sub>の飽和水溶液および水を用いて4個のデシケーター内に湿度の異なる環境を作り、各々の中で無媒染染色布を保存し、色調の変化を6ヶ月後まで追跡した。経過時間に対して $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ をプロットした結果を図8(A)～(C)に示している。各環境の平均湿度はLiCl: 11% (●)、CH<sub>3</sub>COOK: 22% (●)、NaHSO<sub>4</sub>: 61% (●)、水: 99% (●)で、6ヶ月間大きな変化がないことを継続確認した。 $L^*$ (図8(A))、 $a^*$ (図8(B))、

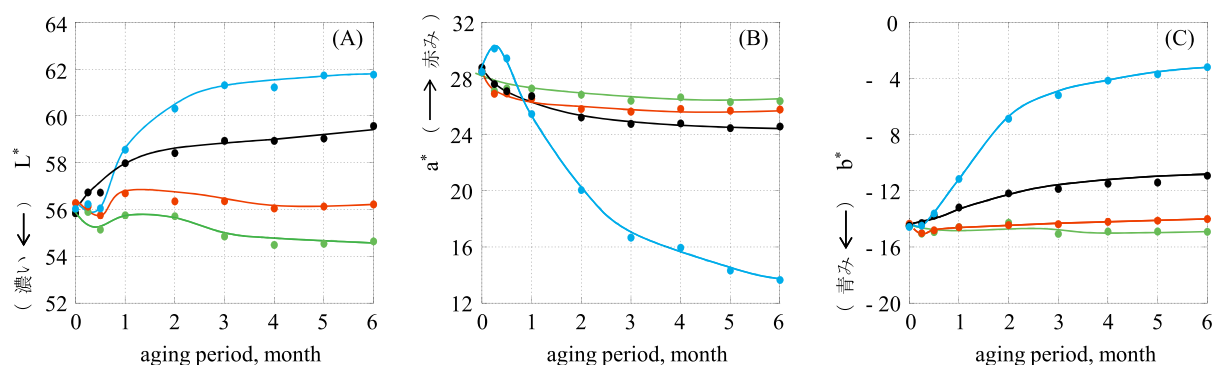


図8 々の湿度で保存した染色布の色調の経時変化. (A):  $L^*$ , (B):  $a^*$ , (C):  $b^*$ .  
 ●: LiCl (11%), ●: CH<sub>3</sub>COOK (22%), ●: NaHSO<sub>4</sub> (61%), ●: 水 (99%)

$b^*$  (図8 (C))いずれにおいても、開始1ヶ月後から水雰囲気 (99%、●) で変退色が明らかになり始め、6ヶ月後には水 (99%、●)、NaHSO<sub>4</sub> (61%、●)、CH<sub>3</sub>COOK (22%、●)、LiCl (11%、●) の順に変退色が大きくなり、湿度が高いほど染色布の変退色が進んだ。 $L^*$  および  $b^*$  については LiCl (11%、●) および CH<sub>3</sub>COOK (22%、●) 雰囲気中で全く退色が認められず、さらに、LiCl (11%、●) では開始3ヶ月後から明度 ( $L^*$ ) が低下し、染色直後よりも染色布の色が濃くなった。すなわち、空気中の水分が堅牢度を低下させる大きな要因であることが明らかになった。

以上の結果から、赤キャベツ色素で染色した絹布を変退色させる要因として、第一に光、第二に水分 (保存環境中の湿度)、第三に保存環境中の NO<sub>x</sub> ほかに空気中の成分であることがわかった。したがって、アントシアニン系色素で染色した布は、一般に堅牢度が低いとされているが<sup>4,6,8)</sup>、これらの要因を排除できれば、すなわち光、水分、空気が極力少ない状態で保存すれば、長期間変退色を防ぐことができると考えられる。

#### 4. 結論

赤キャベツに含有される天然アントシアニン系色素を用いた絹布の染色において、種々の金属を媒染剤として用いた媒染染色をおこなった。染色布の色差を CIE  $L^*a^*b^*$  表色系により評価し、媒染液の種類や濃度により染色布の色調が異なることを確かめた。さらに、堅牢度が低いとされるアントシアニン系色素で染色された布が変退色する要因を調べたところ、次のことがわかった。

(1) 媒染剤として Na, Mg および Ca を用いた場合には、無媒染の場合とよく似たピンク系の色に染色されるが、Al および Cu を用いた場合には、赤みが減って青みが強くなり、この傾向は媒染液濃度の上昇とともに

に強くなった。また、Fe 媒染では、媒染液濃度が低いと青色に、高いと茶色に染まった。

(2) 媒染染色した布を実験室内で保存して、色調の経時変化を調べたところ、Al および Cu 媒染では無媒染の場合に比べて堅牢度が上がり、その傾向は媒染液の濃度の上昇とともに向上した。また、Fe 媒染することにより、媒染液濃度にかかわらず、堅牢度が非常に向上した。一方、Na, Mg および Ca 媒染では、あまり明らかな堅牢度の向上は認められなかった。これには色素液の濃度も関係していると考えられる。

(3) 染色布を容器に入れないオープンな状態で実験室内と暗所に置き、色調の変化を比較したところ、明らかに暗所の方が変退色が抑制されたため、光による影響の大きいことが確認された。

(4) 染色布を暗所で大きさの異なる容器に入れて保存し、色調の変化を比較したところ、小さい容器の方が変化が小さかったため、触れる空気量により変退色の程度が変わることがわかった。このことから空気中に変退色を促す物質が含まれていることが示唆された。

(5) 染色布を湿度の異なる環境で保存したところ、湿度が高くなるほど変退色が進んだ。このことから、染色布の変退色は空気中の水分による影響の大きいことが確認された。

(6) NO<sub>x</sub> に対する堅牢度試験から、空気中の酸化窒素濃度が染色布の変退色に影響することがわかったが、その影響は大きくはなく、媒染による耐 NO<sub>x</sub> 堅牢度の向上は認められなかった。

(7) 以上より、赤キャベツに含まれるアントシアニン系色素で染色した布の色調を変化させる要因は、第一に光、第二に水分、第三に NO<sub>x</sub> など空気中に含まれる物質によると考えられる。

本研究で得られた結果から、堅牢度が低いとされる

天然アントシアニン系染料を用いた染色布であっても、保存環境を整えることにより色調を保つことができることがわかった。

### 謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究 C、課題番号26350063）の助成によりおこなわれた。

### 文 献

- 1) 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—抽出方法及び前処理の影響—、蚕糸・昆虫バイオテック76 (1)、63 - 67、2007
- 2) 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
- 3) Padma S. Vankar・Dhara Shukla、Natural Dyeing with Anthocyanins from Hibiscus rosa sinensis Flowers、J. Appl. Polym. Sci.、122、3361 - 3368、2011
- 4) 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
- 5) 箕輪直子、草木染大全、誠文堂新光社、2011、p.6
- 6) 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、50、13 - 20、2010
- 7) 安川あけみ・小笠原貴子、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—、弘前大学教育学部紀要、109、41 - 47、2013
- 8) 中島利誠、衣生活論、光生館、2002、p.141
- 9) JIS L 0855、窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験方法、東京、日本規格協会、2005
- 10) 稲垣寛・池内登・重田美智子・緑川知子・山田泉、現代被服学概論、化学同人、1987、p.91
- 11) 矢部章彦、被服整理学・染色化学、光生館、1980、p.125

(2015. 1.14 受理)