

フラボノイド系植物色素染色布の紫外線遮蔽性能 UV protection property of cloths dyed with flavonoid plant dye

小林 優子 Yuko KOBAYASHI, 鈴木 恒夫 Tsuneo SUZUKI

Abstract: The aging of skin and pigmentation are caused by the ultraviolet radiation (UV). It is important for UV protection of clothes to protection of human body. Materials, dyes and tissue textiles were the factors that affect UV protection of clothes. Among them, dyes were paid attention and vegetable dyes were used in this experiment. Plant pigment in a cell was an essential material of growth and sustaining life. And it was related with sun light.

This study was examined about the dyeing with onionskin, red radish and purple sweet potato. The dyed cloths were examined for influence of dye species, dye concentration and fiber material on Ultraviolet Protection Factors (UPF). Silk and cotton cloths were used for the dyeing. The cloth dyed with onionskin had high UV protection property. In near lightness value case, UPF of cotton cloth dyed by onionskin was high.

UPF of the dyed cloth was affected by the interactions of the dye sorption, structure of cloths and the bond between mordant metal and pigment.

Key Words: UPF (Ultraviolet Protection Factor), flavonoid, dyeing, silk, cotton

1. 緒言

紫外線 (UVA 320-400 nm, UVB 280-320 nm) は皮膚の老化や色素沈着を引き起こすとされ、人体を保護している衣服の紫外線遮蔽は重要である。これまでに既成服の UV 透過性¹⁾、織物の素材、織組織と UV 遮蔽性能の研究²⁾がされてきた。染料の紫外線遮蔽性能については、美馬らの赤系合成染料を用いた、染着量と染料のモル吸光係数による紫外線遮蔽性能の検討³⁾、染料の種類や、被染色布の素材と紫外線遮蔽率の関係について⁴⁾が研究報告されている。また、塩原らは、染色布の UV 遮蔽性は布の色相と明度に関係する⁵⁾と述べている。しかし、これらは合成染料の UV 遮蔽性の検討であり、植物染料についての報告は少ない。植物から取り出された染料は染料液中に何種類かの色素配糖体含有し、それらが複雑に関与し合うため、合成染料にない深みのある色を出している。植物細胞内での色素の働きは、太陽光との関係が深く、植物の成長、生命維持に深く関わっている。そのような植物色素には、未解明な点が多い。

本実験では、植物中にフラボノイド系色素⁶⁾を含有しているタマネギ外皮、赤ダイコンおよび紫イモを選択し染色をおこなった。黄色系色素のケルセチン (タマネギ外皮)、赤-紫-青緑系の色を持つアントシアニン (赤ダイコン・紫イモ) である。紫外波長域 290~400 nm の染色布の透過率を中心に、色

素種、色素濃度および被染色布の素材がおよぼす紫外線遮蔽性能への影響を検討した。

2. 実験

2-1 材料

試料布：(財)日本規格協会 JIS L 0803 準拠

・絹 2-2 [10.0×10.0 cm, 0.55 g]

・綿 [7.5×7.5 cm, 0.55 g]

染料：タマネギ外皮粉末 (NPO 法人「地域循環ネットワーク」) 赤ダイコン染料液、紫イモ染料液 (株) 田中直染料店

試薬：酢酸銅、硫酸アルミニウムカリウム (特級試薬、和光純薬工業(株)) を媒染剤として用いた。

赤ダイコンおよび紫イモ染料による染色では、色素の吸収をよくするために下漬剤 (株) 田中直染料店) を使用した。染料および試薬の調製には、すべて蒸留水を用いた。

2-2 方法

染色は恒温振とう機 (東京理科精器 NTS-211) を使用し、振とう数 90 r.p.m. でおこなった。

2-2-1 タマネギ外皮による染色 (ケルセチン色素抽出液)

色素抽出：500% o.w.f. (対繊維重量当りの染料の量) のタマネギ外皮 (g) に蒸留水 (50 ml/枚) を

加え1時間煮沸し、ろ過をした。得られた抽出液に蒸発分の蒸留水を加え染色液を作成し、必要に応じて希釈して実験に用いた。浴比1:91, 染料濃度は50% o.w.f. (淡色) と500% o.w.f. (濃色) とし, 媒染剤濃度は3.0% o.w.f. で一定濃度とした。染色工程は以下に示す。

染色工程：[媒染 30 min]⇒[水洗]⇒[染色 30 min]
 ⇒[水洗]⇒ 自然乾燥
 温度：媒染 [30±1℃], 染色 [85±1℃]

2-2-2 赤ダイコンおよび紫イモ液体染料による染色染料液を希釈し, 本実験では5% (淡色) と100% o.w.f. (濃色) で染色し比較をした。浴比は1:55とした。下漬処理は, 下漬剤濃度0.5%, 浴比1:40で染色工程は次のとおりである。工程は, 製品の染色法に準じている。

染色工程：[下漬剤 20 min]⇒[水洗]⇒
 [染色 30 min]⇒[水洗]⇒[媒染 30 min]
 ⇒ [水洗] ⇒自然乾燥染色
 温度：下漬処理 [80±1℃], 染色 [75±1℃],
 媒染 [30±1℃]

2-3 測定

染色液は紫外可視分光光度計 (SHIMADZU UV 2450) を用いて測定し, 染色布の反射率および透過率は分光光度計に60φ積分球を接続して測定した。染色量は, 染色布の色相から考察した。色相は測定した反射率より CIE L*a*b*表色系で示した。染色布の紫外線遮蔽性能は, UV 防御指数 UPF⁶⁾ を用いて透過率から算出した。計算式は【1】に, UPF 値の評価段階を Table 1 に示した。

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \cdot Ser(\lambda) \Delta \lambda}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \cdot Ser(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \Delta \lambda} \dots 【1】$$

E_{λ} : ISO/CIE 標準紅斑作用スペクトル
 $Ser(\lambda)$: 太陽放射スペクトル (W/m²/nm)
 メルボルン (38° S) 1990/1/17 正午
 $T(\lambda)$: 布の透過率
 $\Delta \lambda$: 波長間隔 (nm)

糸が織物表面を被う割合を, カバーファクターで示した。計算は式【2】を用いて算出した。また布の厚さは, 測厚器 (SHIMADZU 製) を用いて測定した。

$$K = n\sqrt{D} \dots 【2】$$

n = 織密度 D = 恒長式番手 (テックス番手を使用)

Table 1 UPF value and UV protection category.

| UPF | UV Protection Category |
|-------|------------------------|
| 15~24 | Good Protection |
| 25~39 | Very Good Protection |
| 40~ | Excellent Protection |

3. 結果・考察

3-1 染料の吸収スペクトル

染料3種の吸収スペクトルを Fig.1 に示した。各色素は, 染料液中で配糖体として存在しているため, 測定された吸収スペクトルは幅の広いバンドとして

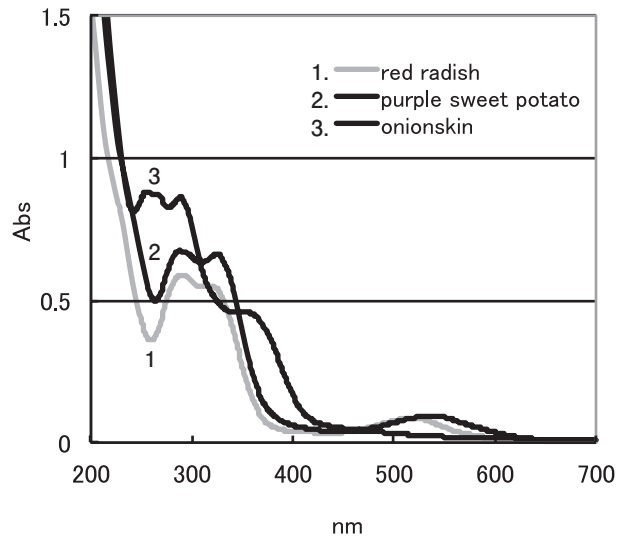


Fig. 1 Absorption spectra of flavonoids plant dyes in aqueous solutions.

現れている。タマネギ外皮の色素 (ケルセチン) の吸収は350 nm 前後⁷⁾であり, 外皮抽出液の吸収スペクトルに現れた355 nm 付近のショルダークがケルセチンの吸収と考える。またアントシアニン系染料の主色素は, 紫イモがシアニン, ペオニン, 赤ダイコンはペラルゴニンである。それら色素の吸収波長⁷⁾から, 紫イモ染料液の536 nm, 赤ダイコン染料液の519 nm の吸収は含有される色素によるものと考えられた。そして, 3種類の染料は290~400 nm の紫外領域に吸収をもつことを確認した。

3-2 染色布の紫外線遮蔽性能 (UPF)

3-2-1 絹染色布の UPF

染色布の透過率から算出した UPF を Fig.2 に,

比較のため [湯処理], [下漬処理後湯処理], [下漬処理後 Al 媒染または Cu 媒染] など, 各処理をした絹布の UPF 値を Table 2 に表した. Fig. 2 からアントシアニン系染料の赤ダイコンと紫イモの UPF は近似値を示し, Al 媒染により UPF 値は同じか低下を示し, Cu 媒染で高くなるのがわかる. また紫イモの遮蔽性は媒染することで, 赤ダイコンよりも僅かに高くなった.

タマネギ外皮は, 100% 濃度の未媒染布と Al 媒染布が高い UPF 値を示した.

3 種類の染料とも, 媒染種に関係なく高濃度染色で UPF 値が高く, さらに未媒染染色においても約 22 (onion), 約 14 (red radish, purple sweet potato) となった. UPF は染着量との関係が大きいと考えられる. さらに媒染剤によりその値が異なることから, 媒染剤と繊維および色素の相互作用も紫外線遮蔽に関与していると思われる.

Fig. 3 に染色布の透過率スペクトルを示した. 原布の反射率・透過率の測定から絹布は 290 nm 以下で光を吸収し, それにより透過率が低いことがわかった. また下漬処理をすることで 290 nm~320 nm 領域の透過率がさらに低下した. 赤ダイコン, 紫イ

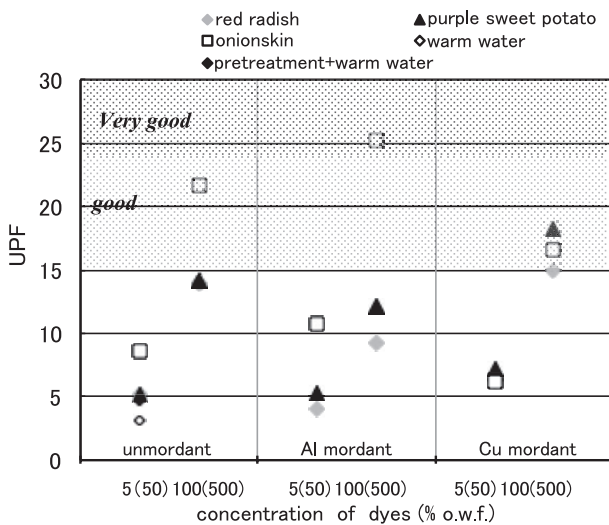


Fig. 2 UPF value of the dyed silk cloths.
() is the concentration of onionskin.

Table 2 UPF values of silk cloths.

| | | treatment | | | | | |
|-----|------|------------|------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| UPF | Silk | warm water | Al mordant | Cu mordant | pretreatment+ warm water | pretreatment+ Al mordant | pretreatment+ Cu mordant |
| | | 3.2 | 3.2 | 2.4 | 4.0 | 4.7 | 3.7 |

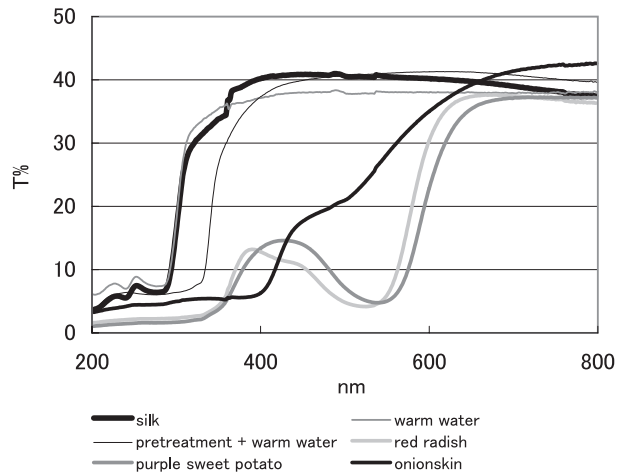


Fig. 3 UV transmittances of the treated silk cloths.

The dye concentration

100% o.w.f. : red radish, purple sweet potato

500% o.w.f. : onionskin

モの波長 290~320 nm における透過率低下は下漬処理の影響が大きいといえる. しかし, 下漬処理無しのタマネギ外皮染色布でも 200~400 nm 領域の透過率が低下した. これは絹布に染着した色素 (ケルセチン) が紫外線を吸収していることが考えられた.

布の透過率は, その織にも影響されたため, 布の織密度, 厚さ, カバーファクターの加熱処理による変化を測定し Table 3 に示した.

絹原布は 0.120 mm の厚さであったが, 下漬処理等の加熱により繊維が膨潤し 0.03~0.04 mm 厚さが増した. 織密度の変化は大きくないが, 目視では糸の膨潤による空隙量の減少が確認できた. 大島紬などの織物は, 染料等の付着物による繊維表面の変化⁸⁾が走査顕微鏡で確認されており, 本実験の染色布も染料等による繊維表面の被覆が推測される.

加熱処理による繊維の膨潤, 収縮および繊維表面の微細繊維の毛羽立ち, 色素や媒染金属等の不均一な付着等が紫外線の透過率低下の要因になると思われる. しかし Fig. 3 で示したように色素によって透過波長が異なるため, 染着した色素の光吸収も透過率に影響していると考えられた.

Table 3 Structure of silk cloths

| | thickness (mm) | weight(g/m) | density (number/inch) | cover-factor |
|---------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|--------------|
| Silk | 0.120 | warp 0.0052 weft 0.0027 | warp 140.5 weft 98.2 | 320 256 |
| Treatment | | | | |
| warm water | 0.163 | warp 0.0059 weft 0.0070 | warp 132.1 weft 99.9 | 321 264 |
| pretreatment + warm water | 0.153 | warp 0.0056 weft 0.0065 | warp 132.1 weft 101.6 | 313 259 |

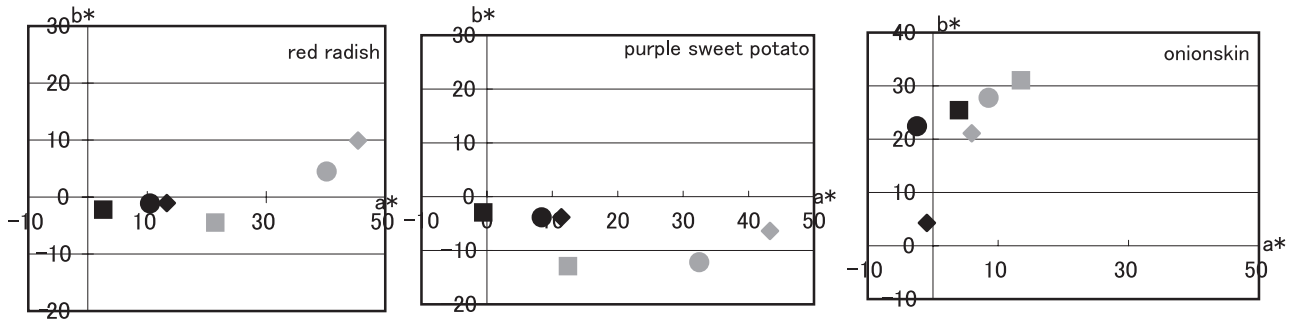


Fig. 4 a* and b* values of the dyed silk cloths.

◇ : unmordanted silk ○ : Al mordanted silk □ : Cu mordanted silk
 black : 5(50)%o.w.f. gray : 100(500)%o.w.f.
 () is the concentration of onionskin.

3-2-2 絹染色布の色相・明度 (L*) と UPF の関係

Fig. 4 に各染料で染めた絹布の色相を示した。縦軸 b*は黄(+) \leftrightarrow 青(-)の色相を、横軸 a*は緑(-) \leftrightarrow 赤(+)の色相を示している。交点の 0 付近は無彩色となる。アントシアニン系染料 2 種は、b*値は低く、a*値がプラスとなり赤系の色を示した。また媒染処理に関係なく、100% 濃度で染着量が増し赤味の色が強くなった。紫イモは赤ダイコンに比べ b*値が低く、赤紫~紫系の色相である。タマネギ外皮染色布は、b*値が高く黄茶系の色相となった。

染色布の明度 (L*) と UPF の関係を Fig.5 に表した。赤ダイコンと紫イモは、それぞれ媒染剤が異なっても明度に大きな変化はないが、UPF に違いがみられた。この 2 種は、色相および明度よりも、媒染金属の UPF への影響が大きいと考えられた。またタマネギ外皮の UPF は、茶系で低明度の Cu 媒染布が低い値を示した。

3-2-3 綿染色布の UPF

染色された綿布の UPF を Fig.6 に、比較のため各処理をした綿布の UPF を Table 4 に示した。紫外線遮蔽性能はタマネギ外皮染色布が高い値を示した。特に Cu 媒染で 20 を超える UPF 値が得られた。

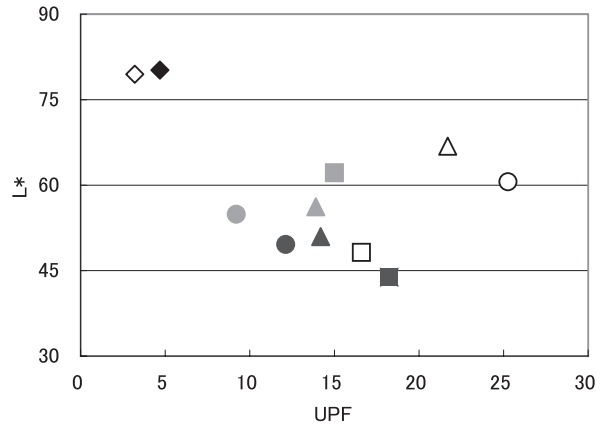


Fig. 5 The relationship L* and UPF of the dyed silk cloths.

△ : unmordanted silk ○ : Al mordanted silk
 □ : Cu mordanted silk
 gray : red radish dark gray : purple sweet potato
 white : onionskin
 ◇ : silk treated by warm water
 ◆ : silk treated by pretreatment and warm water
 The dye concentration
 100% o.w.f. : red radish,purple sweet potato
 500% o.w.f. : onionskin

赤ダイコン染色布は、100%濃度でもUPF値は高くならず、綿布への染着量が低いと思われた。

Fig. 7に各染色布の透過率スペクトルを示した。綿は絹と比較して全体に透過率が高く、特に波長400 nm以上で高くなっていることがわかった。可視領域の光の透過・吸収は、染色布の色相に關与する波長域であり、透過率が高いことから絹布と比べ染色布が淡色であることが考えられた。

Table 5に綿布の構造を示した。加熱処理による

織密度の変化は僅かであるが、糸間隙が減少したことは目視で確認できた。また重さも増えたことから、絹布と同様に糸の膨潤が起きていると思われる。カバーファクターも湯処理や下漬処理により低下を示した。

3-2-4 綿染色布の色相・明度(L*)とUPF

次に、紫イモとタマネギ外皮染色布の色相をFig. 8に表した。色相は絹布と同様で、タマネギ外

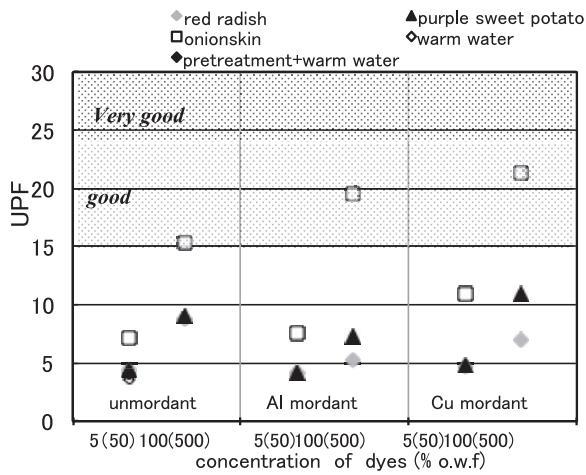


Fig. 6 UPF of the dyed cotton cloths.
() is the concentration of onionskin.

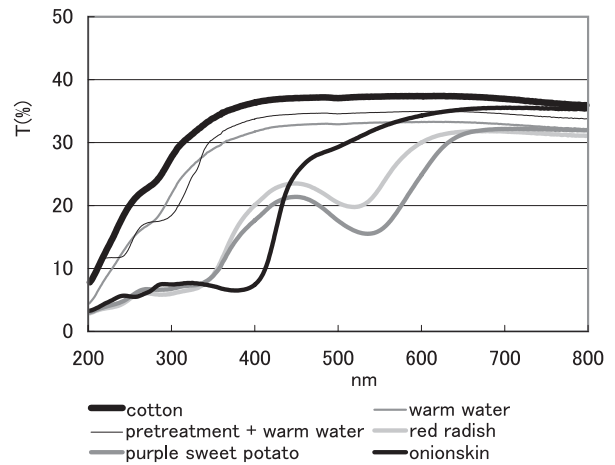


Fig. 7 UV transmittances of the treated cotton cloths.

The dye concentration
100% o.w.f.:red radish,purple sweet potato
500% o.w.f.:onionskin

Table 4 UPF values of cotton cloths.

| | | Treatment | | | | | |
|-----|--------|------------|------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| UPF | cotton | warm water | Al mordant | Cu mordant | pretreatment+ warm water | pretreatment+ Al mordant | pretreatment+ Cu mordant |
| | | 3.2 | 3.6 | 3.4 | 4.1 | 3.8 | 4.1 |

Table 5 Structure of cotton cloths.

| | thickness (mm) | weight (g/m) | density of weave (number/inch) | Cover· factor |
|---------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------------|---------------|
| cotton | 0.238 | warp 0.0252 | warp 77.9 | 339 |
| | | weft 0.0212 | weft 69.4 | 277 |
| Treatment | | | | |
| warm water | 0.282 | warp 0.0368 weft 0.0364 | warp 74.5 weft 69.4 | 320 296 |
| pretreatment + warm water | 0.290 | warp 0.0360 weft 0.0340 | warp 76.2 weft 69.4 | 323 286 |

皮染色布は黄色～茶系，紫イモ染色布（赤ダイコンも同様）はピンク～薄紫系であった．紫イモは a^* 値， b^* 値とも低く，色味が少ない．絹布に比べ染着量が低いと思われる．媒染処理したアントシアニ

色の絹布と綿布では，綿布の紫外線吸収が低い．しかし，タマネギ外皮染色は，絹布と同等の UPF を得られることが示唆された．また，UVA（320～400 nm），UVB（280～320 nm）の各波長域での紫外線

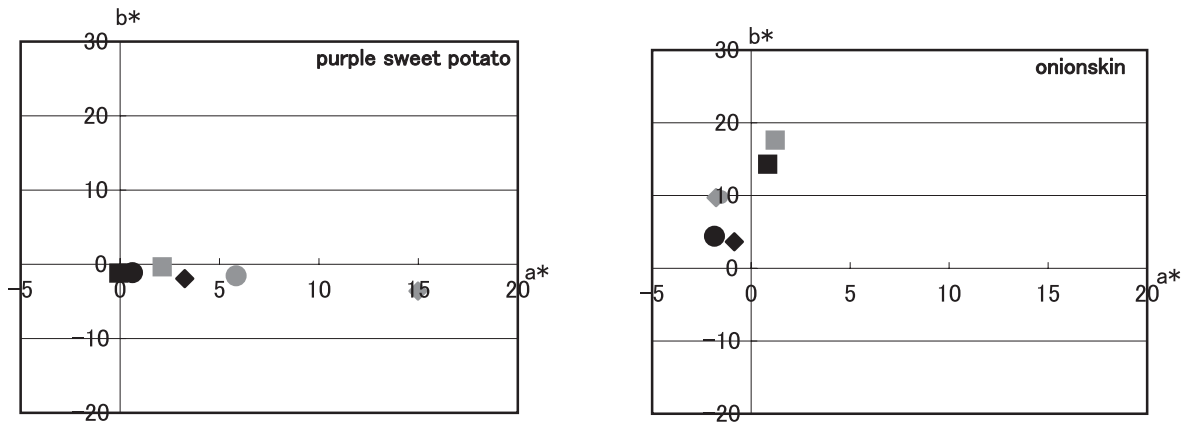


Fig. 8 a^* and b^* values of the dyed cotton cloths.

◇ : unmordanted cotton ○ : Al mordanted cotton □ : Cu mordanted cotton
 black : 5 (50)%o.w.f. gray : 100 (500)%o.w.f.
 () is the concentration of onionskin.

ン系染料の染色布が無彩色に近くなった原因は，後媒染の金属イオンの影響と考えられた．下漬剤は色素吸着のための繊維のアニオン化処理であり⁹⁾，綿布にイオン結合で吸着した色素が，後媒染の金属イオンによって脱離したと考えた．植物染料の綿布への染着座席は少なく，染着力は絹布よりも小さい．これらのことから下漬処理をしても色素と繊維の結合力は小さいものとする．

明度 (L^*) と UPF との関係を図 9 に示した．赤ダイコン，紫イモとも UPF 10 以下の低い値となった．明度はみな約 70～80 であった．その中でタマネギ外皮染色布の UPF は 15 以上となり，綿染色においても紫外線遮蔽性能があると思われる．また Fig. 4 と Fig. 8 から，絹布よりも色相が無彩色に近く，染着量が低いと考えられるが，Fig. 5 と Fig. 9 を比較しても UPF 値の著しい低下が見られないことは興味深い．

4. まとめ

タマネギ外皮（フラボノール系）と赤ダイコン，紫イモ（アントシアニン系）の染料を用いて，綿布，絹布を染色し，その紫外線遮蔽性能について検討した．

紫外線遮蔽性能は繊維素材に関係なく，タマネギ外皮 > 紫イモ ≒ 赤ダイコンの順に高くなった．未染

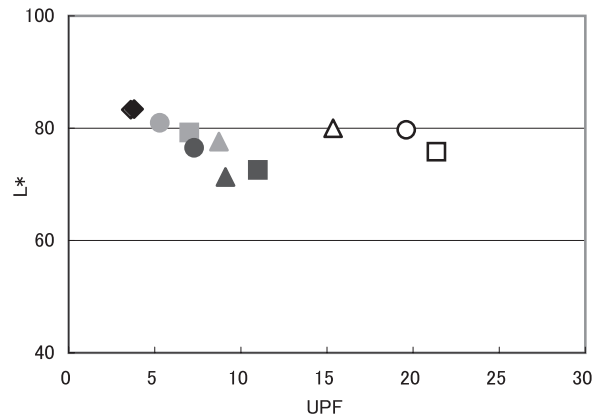


Fig. 9 The relationship L^* and UPF of the dyed cotton cloths.

△ : unmordanted cotton ○ : Al mordanted cotton
 □ : Cu mordanted cotton
 gray : red radish dark gray : purple sweet potato
 white : onionskin
 ◇ : cotton treated by warm water
 ◆ : cotton treated by pretreatment and warm water
 The dye concentration
 100% o.w.f. : red radish, purple sweet potato
 500% o.w.f. : onionskin

遮蔽性能は 290～400 nm 域の UPF 値とは必ずしも一致せず，色素により違いがあることが考えられた．今回の実験ではアントシアニン系染料による染色は

高いUPF値が得られなかったが、色素の染着量を増加させることで紫外線遮蔽性能は高くなるのではないかと考えられた。また織物の構造変化（糸の膨潤、収縮等）による紫外線透過率の低下に加え、色素の染着により紫外線遮蔽性能が上昇することがわかった。繊維表面の状態は、走査顕微鏡などで確認することが必要であり、また繊維高分子の変化（結晶化度の変化による色素の染着座席への影響）、色素の光吸収特性など検討を加えていきたと思う。

本実験は（財）長野県科学振興会の助成を受け実施いたしました。

参考文献

1. 石橋博・帖地絹代：衣料素材の紫外線カット性能，鹿児島県立短大紀要，44，29-40(1993)
2. 白布の紫外線防御効果への素材と織の影響，織学誌，64，pp.163-170(2008)
3. 美馬朋子・佐藤昌子：染色布の紫外線遮蔽性能に関する研究（第1報），織消誌，41，342-351(2000)
4. 美馬朋子：繊維製品の染色による紫外線遮蔽効果，織消誌，47，360-365(2006)
5. 塩原みゆき・齊藤昌子・佐々木政子・竹下秀：布の紫外線防御に与える染色の効果，織学誌，65，pp.229-235(2009)
6. ISO 17166：1999 Erythema reference action spectrum and standard erythema dose.
7. 林孝三：増訂 植物色素，養賢堂，12-18，441-442(1991)
8. 皆川基：絹の科学，関西衣生活研究会，173-177(1981)
9. 特開 2006-138050 (P2006-138050A)