

たまねぎ外皮で染色した染色布の色相

鈴木恒夫*・小林優子*

Hue of cloth dyed with dyestuff extracted from onionskin

Tsuneo SUZUKI* and Yuko KOBAYASHI*

Abstract: As for the quercetin pigment included in onionskin, a lot of studies are done other than dyeing. Onionskin is disposed as garbage currently and we experimented on dyeing for the purpose of utilizing disposed onionskin. Silk and cotton cloth were dyed by the dyestuff extracted from onionskin.

The mordanting metals used here were Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Sn^{4+} . The dyestuff concentration was 100% o.w.f. The concentrations of mordanting metal were made changing by 1.0% to 5.0% o.w.f.. Dyeing was experimented by pre-mordanting and post-mordanting processes, and influences on the hue of dyed cloths were examined. The hue of dyed cloth was measured on a spectrophotometer, and the values were expressed in CIEL*a*b* color system. Color difference (ΔE^*) of silk cloth compared with cotton cloth was higher. The hue of dyed cotton cloth was alterable by changing the dyeing process. The cloth dyed in dark color was provided by the post-mordanting except Sn^{4+} . Color difference (ΔE^*) of dyed cloth was influenced by the fiber structure and pH of dyeing bath (neutral solution~acidic solution). The hue of dyed cloth was yellow~brown series (Al^{3+} , Sn^{4+} and Cu^{2+}) and thin~dark green series (Fe^{3+}). Hues of dyed cloths were different according to the coordination number of metal ions.

The absorption spectrum of dyestuff extracted from onionskin was similar to that of the pure quercetin. Al^{3+} mordanted cloth was dyed by yellow, and the aluminum complex of quercetin has a color of yellow, too. Quercetin glycoside was absorbed mainly by dyeing process using the dyestuff extracted from onionskin. The onionskin dyeing to cellulose fiber is possible without the process such as tannine treatment to maintain the deep color.

Key words: color difference, onionskin, quercetin glycoside, mordant metal

1. 緒言

植物染料としてのたまねぎ外皮は、綿布の染色に適していると考えられている¹⁾。この主な色素は、ポリフェノールであるケルセチンであり、近年で

は、染料以外に抗酸化作用²⁾、紫外線防止効果³⁾、発ガン性との関係⁴⁾についての研究など、広範囲にわたって注目されている物質である。また、たまねぎという身近な食材で容易に入手できるため、高校の授業にも取り入れる試みが研究されている⁵⁾。しかし、外食産業など毎日大量に玉ねぎを消費する場所では、外皮はごみとして排出され、その処理が問題となっているのも事実である。そ

*〒380-8525 長野市三輪8-49-7 長野県短期大学

*Nagano Prefectural College, 8-49-7 Miwa, Nagano 380-8525, Japan.

ここで環境問題、資源の有効利用と地域活性化を考
える循環型地域形成が進められる昨今、豊富にあ
るたまねぎ外皮の資源としての利用と、外皮より
抽出されるケルセチンの染色挙動に関する基礎的
データを得ることを目的に以下の実験をおこなっ
た。

色素としてのケルセチンは、アルミニウムと錯
体を形成する⁹⁾。そしてたまねぎ外皮を用いた草
木染めではアルミ媒染により黄色系の色を染め出
すことが知られている。しかしそれ以外の金属を
媒染剤として用いた場合の、詳細な報告はあまり
みられない。そこで、アルミニウム以外に鉄、銅、
錫を用い絹と綿を染色し、得られた色相よりケル
セチンと各種金属との関係について検討した。

2. 実験

2-1) 材料

たまねぎ外皮は、カッターで細かく裁断し実験
に用いた。試料布は、大きさ10.0×10.0cm, 平
均重量0.83gの絹(関西衣生活研究会)と、大き
さ10.0×10.0cm, 平均重量1.23gの綿ポプリン
(NISSINBO)を実験に供した。前処理として、
0.1% WS ソープ(田中染料店)で精練処理をし
た。媒染金属として、硫酸アルミニウムカリウム
 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{xH}_2\text{O}$ 、酢酸銅 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot$
 H_2O 、硫酸第二鉄 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 、塩化第二
錫 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ の特級試薬をそのまま使用した。
抽出した色素と比較するために、市販の特級試薬
ケルセチン $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ も精製せず用いた。微量金
属の影響をさけるため、イオン交換蒸留水を用い
た。

2-2) 染色方法

① 色素の抽出

細かく裁断した外皮を蒸留水に浸し、煮沸抽出
を30分間行い、ろ過をする。同じ外皮に水を加え
同様に3回煮沸抽出を繰り返し、これら3回の抽

出液を合わせて染液とした。

② 染色

②-1 方法

染色は、染色 $85 \pm 1^\circ\text{C}$ で30分間、媒染処理は室
温で20分間、染液50mlに試料布を入れ、恒温振
とう機(東京理科器械(株) NTS-211)を用い、
振とう数90r.p.m. で実験を行った。

②-2 条件

媒染剤の濃度(金属イオン濃度)を、1.0%、
3.0%、5.0% o.w.f. と変化させ、色相への影響
をみた。色素濃度は、たまねぎ外皮を100% o.w.
f. とした。

染色工程は、A [後媒染]: 染色—すすぎ—媒
染—すすぎ—自然乾燥と、B [先媒染]: 媒染—
すすぎ—染色—すすぎ—自然乾燥の2工程を行い、
色素と金属の試料布への染着の様子を観察した。

2-3) 測定

抽出液および、ケルセチン-エタノール溶液の
吸収スペクトルは、日立分光光度計(228A)で
測定した。またこれに60φ積分球を取り付けて、
染色布を測色した。測定された色相はCIE
(1979) $L^*a^*b^*$ 表色系で表示し、色差(ΔE^*)お
よび彩度(C^*)を以下の計算式で求めた。

$$\text{色差 } \Delta E^* = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$$

$$\text{彩度 } C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

溶液のpH測定は、pHメーター(東亜HM-
50V)で測定した。

3. 結果・考察

3-1) 色差(ΔE^*)

染色布の原布との色差(ΔE^*)をFig.1に示し
た。未媒染の染色布の色差(ΔE^*)は、綿布より
絹布のほうが高く、色素は絹布のほうが収着しや
すい。全体的に、媒染金属や染色工程を変化させ
ても、原布との色差(ΔE^*)は絹布のほうが大き

い。これは繊維構造の差によるもので、絹の吸湿度は綿より高く、染液は繊維内部に侵入しやすい。また染着に関与する末端カルボキシル基(-COOH)と、アミノ基(-NH₂)をもち、色素および金属が結合しやすいと考えられる。また、たまねぎ外皮抽出液をコロイド状態の溶液で絹布を染色した場合、酸性浴で水溶性が高いほど単分子膜形成で第一層が薄く、その上に蓄積された相と2層構造をなすことが報告されている⁷⁾。本実験の抽出液も酸性(Table 1)であり、たまねぎ外皮から抽出された色素の絹布への吸着は、酸性浴で促進され、また色素と金属の結合がより濃色化

を進めたと考えられる。結晶化度の高い綿は、膨潤によって非結晶領域に色素が侵入しセルロース末端の水酸基(-OH)に結合する。しかし水中に溶け出した色素は配糖体となって染液中に存在しており、分子サイズが大きく、繊維内部への吸着がむずかしいため、主に繊維表面での染着となっていることが予想される。

絹布は金属種に関係なく、先媒染 [MD] の色差 (ΔE^*) が高かった。これは絹布における媒染金属の吸着が高く、繊維に吸着した後、色素の染着を促進させたためと考えられる。Sn⁴⁺は、絹の増量加工で使用される金属であるが、先・後媒染の色差が他の金属に比べ低いことから、絹布への吸着が高い割に、色素との結合による発色は低いものと予想された。

綿布においては、金属種、染色工程により染色布の色差 (ΔE^*) に違いが見られた。絹布と異なり、後媒染 [DM] の色差 (ΔE^*) のほうが高く、特に Al 媒染が他の金属よりも高い値が得られた。しかし、先媒染 [MD] では、逆に一番低い値を示した。Al³⁺は、繊維に染着した色素と結合したと考えられ、他の金属より色素との結合が強いと思われる。たまねぎ外皮中のケルセチン配糖体と Al³⁺の錯体が形成されることが推測された。また、Sn⁴⁺による先媒染の色差 (ΔE^*) の値が高く、Sn⁴⁺の綿布への吸着量は高い。綿布は、色素>媒染金属という繊維との染着の強さ関係が考えられ、Sn⁴⁺を除き、先媒染 [MD] による色差 (ΔE^*) の低さにつながったと思われる。また先媒染 [MD] では、媒染金属の染着量が、Fe³⁺以外は濃度が高くなるにつれ多くなり、色差 (ΔE^*) も順に大きくなった。Fe³⁺は濃度が増大するほど、色差 (ΔE^*) が低下することから、決まった染着座席に対し過剰の Fe³⁺の存在は、先に染着した Fe³⁺を染色によって脱落させていると考えられる。リンゴの枝抽出液での絹布の染色においても Fe³⁺による媒染のみ他金属とは異なる

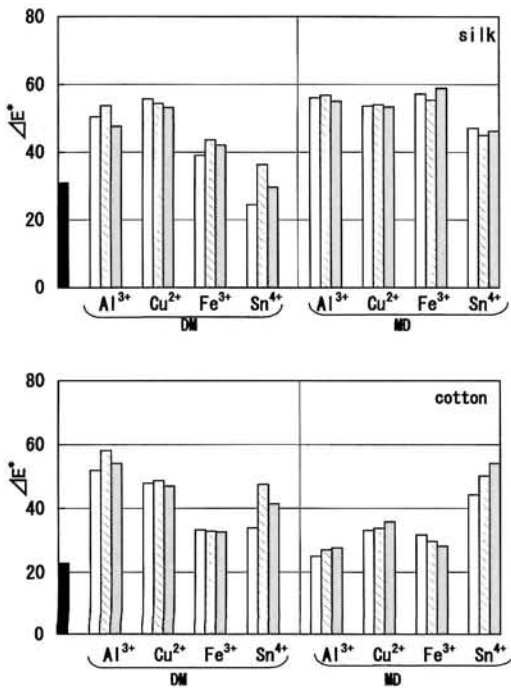


Fig. 1 ΔE^* of the cloth the dyed by the dyestuff extracted from onionskin. The patterns in the figure show onionskin and mordant metal concentrations. (% o.w.f.)
 DM : A [dyeing-mordanting],
 MD : B [mordanting-dyeing]
 Onionskin : ■
 1.0% o.w.f. : □ 3.0% o.w.f. : ▨
 5.0% o.w.f. : ▩

る挙動を示しており⁸⁾、今後さらに検討を加えたいと思う。染色布の色相を総合的に捉える色差では、媒染金属の濃度変化による影響は顕著には現れなかった。

3-2) a*・b*色度図

次にa*b*色度図をFig. 2, 3に示した。これら色度図より、絹布および綿布の色相が読み取れる。絹布は、後媒染 [DM] に比べ先媒染 [MD] のほうが媒染金属に関係なくa*値が高く、赤味が増した濃い色であった。特に染色工程による差が大きかったものは、Al媒染とSn媒染による染色布であった。後媒染 [DM] のAl³⁺とSn⁴⁺のa*値は他の金属と比べ、媒染金属の濃度の影響を強く受けた。

綿布の場合、金属種によって染色工程の影響が

色相にあらわれている。Cu²⁺以外は先媒染 [MD] のほうが赤味を帯びており、Cu媒染は、先に媒染することでa*値・b*値ともに減少した。Al³⁺は、後媒染 [DM] した染色布は、b*値が高く、染色布はタマネギ染色特有の黄色を示したが、先媒染 [MD] することで、b*値の急激な低下がみられ、無彩色方向へと色相が変化をした。Sn媒染剤の濃度が1.0および5.0% o.w.f. においては、b*値の10以上の増加とa*値の5~6の増加がみられ、濃色に染められた。

媒染による呈色は、金属イオンのもつ配位数と構造による。実験で使用した金属イオンは、Cu²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Sn⁴⁺である。そのうちAl³⁺とSn⁴⁺は典型元素であり、結合は外軌道の電子が関与している。配位数は異なるが似たような色相が得られるのはそのためである。またCu²⁺と

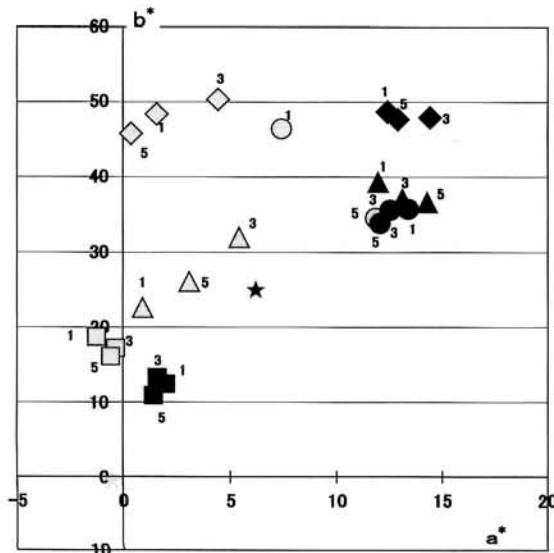


Fig. 2 a* and b* value of silk cloths dyed with the dyestuff extracted from onion skin. Mordant metal concentrations (% o.w.f.) were expressed in the figure.

DM □ : A [dyeing-mordanting],
 MD ■ : B [mordanting-dyeing]
 ◇ : Al³⁺, ○ : Cu²⁺, □ : Fe³⁺,
 △ : Sn⁴⁺, ★ : silk, ★ : unmordanting

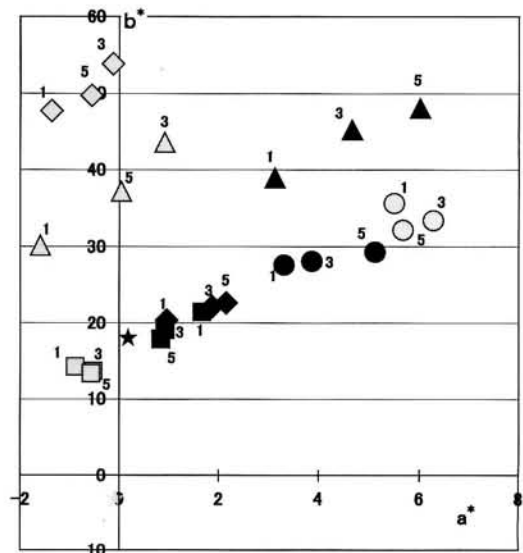


Fig. 3 a* and b* value of cotton cloths dyed with the dyestuff extracted from onion skin. Mordant metal concentrations (% o.w.f.) were expressed in the figure.

DM □ : A [dyeing-mordanting],
 MD ■ : B [mordanting-dyeing]
 ◇ : Al³⁺, ○ : Cu²⁺, □ : Fe³⁺,
 △ : Sn⁴⁺, ★ : cotton, ★ : unmordanting

Fe³⁺は、遷移元素である。Fe³⁺は内軌道に空席があり、また6配位まで可能なため複雑な結合様式をとることができる。それは、他の金属イオンとは異なる、深みのある色相が得られたことにつながる。Cu²⁺は、M殻のd軌道で電子の不規則な詰め込みが行われるが、空席はないため、典型元素であるAl³⁺とSn⁴⁺と似たような色相となったものと思われる。このような金属との反応を利用し、たまねぎ外皮から抽出したケルセチンを呈色反応の実験に用いる研究⁵⁾も報告されている。金属イオンとの呈色は、塩化鉄(III)が暗黄緑色、硫酸銅は黄橙色、塩化アルミニウムがレモン黄色、塩化スズ(II)は橙色と記録されている。今回、絹布・綿布の染色された色相は、媒染金属が硫酸第二鉄で薄～暗緑色、硫酸アルミニウムカリウムが黄色系、酢酸銅は薄い橙系～茶系、塩化第二錫が黄色系となり、水溶液中の呈色と近い色が得られており、錯体形成が繊維上でも行われているこ

とが示唆された。

3-3) L*・C*色調図

Fig. 4・5の色調図から、染色布の明度(L*)、彩度(C*)の変化を検討した。絹布は、Cu²⁺は染色工程を変えても変化は少ないが、他の金属は先媒染により、明度(L*)の低下や彩度(C*)の増加がみられ、濃色化を示した。綿布の場合、Sn⁴⁺による先媒染[MD]で彩度(C*)の低下がみられた。Sn媒染だけが、先媒染[MD]によって濃く染色されているといえる。また、先媒染[MD]では、Fe媒染以外、媒染金属濃度が増加に従いL*値の低下とC*値の増加がみられた。これは、先の色差(ΔE*)で示されたように、媒染金属濃度が増加することで、染着量が増加しているものと考えられる。L*値の範囲が約50~80と絹布に比べ狭いが、これは、L*値より媒染金属種のC*値への影響が大きいといえる。

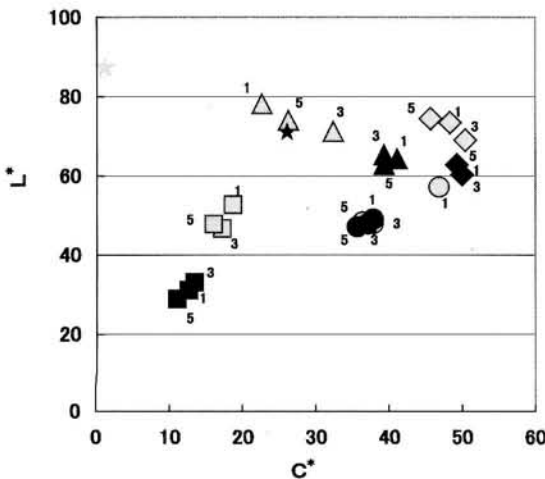


Fig. 4 Relation between L* and C* of the dyed silk cloth. Mordant metal concentrations (% o.w.f.) were expressed in the figure. DM □ : A [dyeing-mordanting], MD ■ : B [mordanting-dyeing] ◇ : Al³⁺, ○ : Cu²⁺, □ : Fe³⁺, △ : Sn⁴⁺, ☆ : silk, ★ : unmordanting

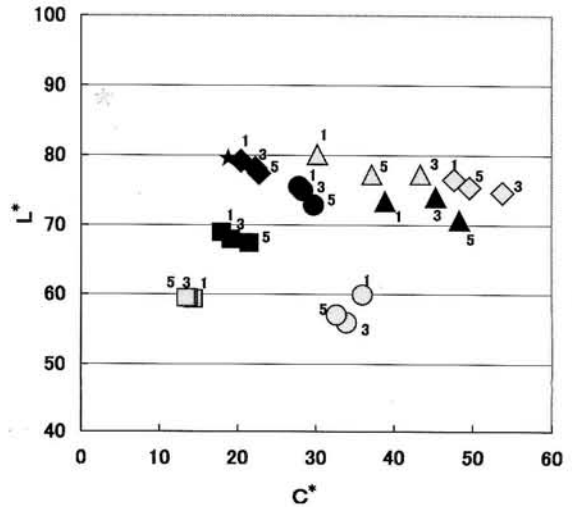


Fig. 5 Relation between L* and C* of the dyed cotton cloth. Mordant metal concentrations (% o.w.f.) were expressed in the figure. DM □ : A [dyeing-mordanting], MD ■ : B [mordanting-dyeing] ◇ : Al³⁺, ○ : Cu²⁺, □ : Fe³⁺, △ : Sn⁴⁺, ☆ : cotton, ★ : unmordanting

Table 1 pH of the dyeing solutions.
The dyestuff solution : 3.61

% o.w.f.	Al ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Sn ⁴⁺
1	3.72	6.02	2.78	2.40
3	3.52	5.96	2.44	1.95
5	3.43	5.94	2.30	1.76

3-4) 染浴の pH

染浴, および媒染金属液の pH を Table 1 に示した。中性浴に近いものは, Cu 媒染液のみであり, 他の溶液は酸性浴である。綿布の先媒染 [MD] による Sn 媒染の色差 (ΔE^*) が高いことは, 綿の持つ OH 基との結合と, 染浴の pH が低いことによるものと思われる。

耐酸性の低い綿は, 無機酸により加水分解を受け, 溶媒分子が繊維に吸着したと考えられる。また綿は, アルカリによって膨潤し染色性が増すが, 今回の実験では中性浴から酸性浴の染色のため, 絹布よりも染着率が少なかったと思われる。またアルミニウム-ケルセチン錯体形成における共存イオンの影響で Cu²⁺ の妨害が認められている⁹⁾ことから, 本実験において, Cu²⁺ による後媒染 [DM] の絹布および綿布の色差 (ΔE^*) が高い値を示したことは, Cu²⁺ とケルセチンの結合が強いことを示している。フラボノール類は, どの位置にある OH 基がイオン化するかが錯体反応および染色布の色相にとって重要であり, 染浴の pH の影響はかなり大きいと思われる。

3-5) 紫外可視吸収スペクトル

Fig. 6 は, ケルセチン-エタノール液, そして Fig. 7 は抽出液の吸収スペクトルである。ケルセチンは, 376nm 付近と 256nm 付近に吸収極大をもち, 296nm 付近のショルダーは, ケルセチンの 3-位にある OH 基の特性⁹⁾とみられる。たまねぎ外皮からの抽出液の吸収スペクトルは, 358nm,

290nm と 255nm 付近に吸収がみられた。染色後の染液の吸収スペクトルは, 綿布, 絹布ともに低下した。Fig. 7 は, 絹布を染色した後の染液の吸収スペクトルである。3つの吸収のピークが著しく低下した。ケルセチンはいくつもの配糖体をもち, 植物に多く存在している。煮沸抽出した色素も, ケルセチンを含め多くの配糖体が存在していると考えられる。しかし抽出液の吸収スペクトルが, ケルセチンの吸収波長と似ていることは, 抽出液中にケルセチン配糖体が多く含まれていることが予想され, また, 染色後の吸収スペクトルが低下したことから, 布にケルセチン配糖体が吸収されたと考えられる。

アルミニウム-ケルセチン錯体の吸収曲線は, ケルセチンの吸収極大波長 383nm がシフトした 396nm を示すと報告されている⁹⁾。同報告では, ケルセチンと Al³⁺ の錯体は pH に大きく影響を受けるため, 緩衝液中の錯体の測定を pH 8.0 でおこなっている。本実験では中性から酸性浴で実験を行い, 溶液中で錯体形成された色相と近い色相が得られている。このことは, 繊維上に水に不溶の化合物が形成される染色は, 繊維, 色素, 金属間の状態が影響しあうため, 色素配糖体との結合は複雑な条件下で行われていると思われる。

4. 結論

L*a*b*表色系から, タマネギ外皮から抽出された色素で, Al, Sn, Cu 媒染により黄色系から茶系の色が得られ, 薄~暗緑色系の色が Fe 媒染によって染色できた。媒染剤濃度による色相の大きな変化は見られないが, たまねぎ外皮重量が 100% o.w.f. に対して 3.0% 以上ではほぼ一定の濃色に染色できることがわかった。また, 絹布と綿布の色素および金属イオンの吸着機構の違いにより, 染色工程を変えることで得られる色相が異なることが確認された。

植物色素は, 綿布には吸着しにくく濃色染めが

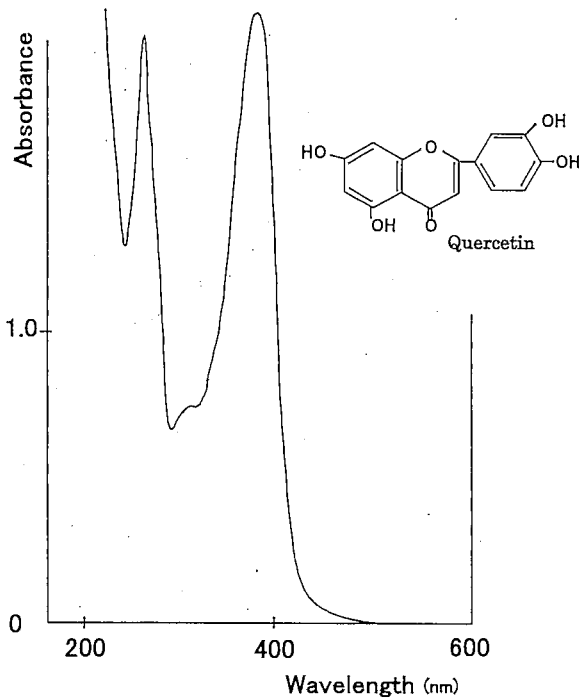


Fig. 6 The absorption spectrum of quercetin-ethyl alcohol solution.

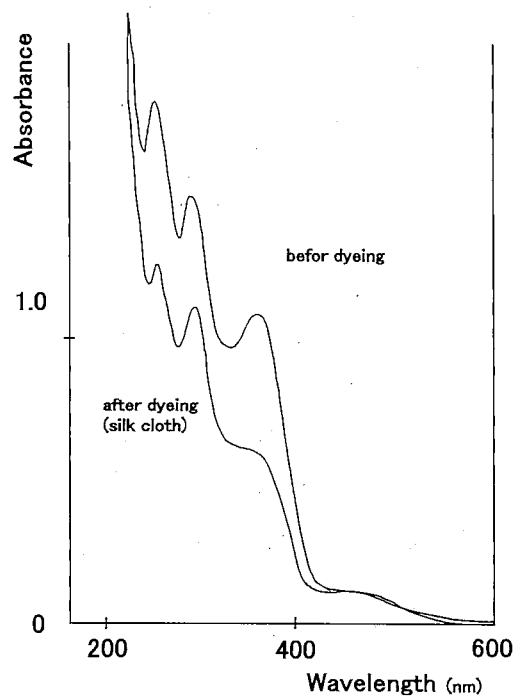


Fig. 7 The absorption spectra of the dyestuff solution extracted from onion skin.

考案されている中、あざやかな黄色系の色に染色できた。フラボノール特有の黄色系が得られたことは、たまねぎ外皮による染色の主な色素がケルセチンの配糖体であること、そしてケルセチンは、広範囲な繊維種への染色性の可能性が考えられ、廃棄されていたたまねぎ外皮の有効利用の拡大につながると思われる。今後、繊維上での色素と金属の錯体形成の確認と、外皮からのケルセチンの単離、染色布の堅牢度についても検討したいと考えている。

引用文献

- 1) 山崎青樹：草木染染料植物図鑑，美術出版，(1987)
- 2) 星野智巻，寺尾純二：生体内における脂質過酸化反応のフラボノイドによる抑制作用，食品研究成果情報，8 (1996)
- 3) 津志田藤二郎，新本洋二，小堀真珠子，篠原和毅：紫外線防止機能を有する植物成分の解明と利用，食品研究成果情報，6 (1994)
- 4) 津志田藤二郎，小堀真珠子，新本洋二：植物由来の黄色色素ケルセチン配糖体の抗変異原性，食品研究成果情報，8 (1996)
- 5) 山本勝博，増井幸夫：たまねぎの外皮からケルセチンを抽出する，化学と教育，41，760-761 (1993)
- 6) 林 孝三：増訂 植物色素，養賢堂，(1991)
- 7) 山口 勉：絹織物における植物色素の取着，山形県立米沢女子短期大学紀要，22，1-9 (1987)
- 8) 小林優子，鈴木恒夫：未利用植物色素と媒染金属の相互作用とその色相，長野県短期大学紀要，53，55-65 (1998)
- 9) 矢田部佳見：タマネギの色素ケルセチンによるアルミニウムの吸光光度定量，化学と教育，38，568-571 (1990)