

未利用植物色素と媒染金属の相互作用とその色相

小林 優子*・鈴木 恒夫*

Interaction between untapped natural dyestuff and mordant metal
and the hue of dyed silk cloth

Yuko KOBAYASHI* and Tsuneo SUZUKI*

Abstract: Silk dyeing using natural dyestuff extracted from apple branches was examined about the possibility of useful dyeing and other way of application. Hue of dyed silk cloth was compared with the cloth dyed by model compounds. Six kinds of tannic compounds were chosen as model compounds for the dyestuff extracted from apple branches. Mordant metals were Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{4+} , Al^{3+} and Cr^{6+} . The hue of dyed cloth was measured on a spectrophotometer and XYZ colorimetric system and CIEL* a^*b^* color space were both employed to evaluate the hue.

Silk cloths could be dyed into the hue covering from yellowish to reddish brown. Some compounds similar to Catechol and Pyrogallol would be contained in the color extracted from apple branches. Dominant wavelength (λ_d) of dyed cloths were not influenced by the dyestuff concentration, and were almost constant. By mordant treatment, (λ_d) values were shifted to long wavelength with the increase of dyestuff concentration in order of $\text{Cu} > \text{Al} > \text{Cr} \approx \text{Sn}$ except Fe.

Key words: natural dyestuff, apple branches, mordant metal, dominant wavelength, tannic compound

1. 緒 言

植物染料の染色において、色素が配糖体として存在しているものが多く¹⁾、抽出条件により染液中の色素含有量および種類が大きく左右されることは周知である。そのため染色方法が難しく色の再現性や堅牢度が問題とされ、加えて環境への配慮として媒染金属の後処理も考慮しなければならない。しかし自然の材料と味わいのある色相から植物染色は工芸的にも主要な分野であり、また地

域の活性化等に役立っている例もある。天然の色素のなかには染色以外に、タンニン酸の抗菌性²⁾など他分野への利用の可能性のあるもの、古くから知られている染料の藍、茜、紫根等は薬効成分を含み³⁾その抗菌性についての報告⁴⁾もあり、興味深い利用法として注目される。

本県特産のリンゴは枝の剪定作業が2・3月頃に行われ、多くは畑で焼却処分されてきた。一般的に樹皮にはタンニン系化合物が多く含まれており¹⁾、豊富な材料から抽出される色素の利用価値を探るため絹布への染色を試みた。またこれらを用いた染色実験の報告例も数少ない⁵⁾。媒染剤として用いた金属イオンと染色布の色相の関連性に

*〒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.

ついて考察するとともに、モデル化合物を6種選
び染色した絹布との比較もおこなった。分光光度
計で測色した絹布は、XYZ表色系、CIE (1976)
L*a*b*表色系を用いて色相を示した。染色布の
色をXYZ表色系から求めた色刺激の主波長
(λ_d)で示し、物性量として検討することを試み
た。主波長(λ_d)は濃度変化による影響を受け
にくく⁹⁾、染色布の測色という簡便な方法で絹布
の媒染金属による色相の変化が物性的に確認でき
るのではないかと考えた。またL*a*b*表色系よ
り染色布の色差を求め検討を加えた。

2. 実 験

(1) 材料

1) 色素抽出

剪定したリンゴの枝をチップ状に細かくカッテ
イングし、イオン交換蒸留水により色素を抽出し
た。より多くの色素を抽出するため、30分間蒸留
水で煮沸した枝をろ過し、同枝に蒸留水を加え同
様に煮沸抽出後ろ過する。これを3回繰り返して、
ろ過した液を合わせて染液とした。

2) 試料

試料布は、大きさ10.0×10.0cm、重さ平均
0.75gの富士絹(鐘紡)を用いた。前処理として、
0.1% WS ソープ(非イオン・アニオン界面活性
剤混合液、(株)田中染料店)で浴比1:100にて
80℃で1時間処理した。

3) 試薬

媒染金属として、硫酸アルミニウムカリウム、
酢酸銅、重クロム酸カリウム、硫酸第二鉄、塩化
第二錫の特級試薬をそのまま用いた。微量金属の
影響を避けるため、すべてイオン交換蒸留水を用
いた。モデル化合物(タンニン類似化合物)とし
て、タンニン酸、没食子酸、ピロガロール、カテ
コール、サリチル酸、果実中に含まれるとされる
p-リンゴ酸の市販試薬を精製せずにそのまま用
いた。

(2) 絹布の染色と測色

染色は85±1℃で30分間行い、媒染は室温で20
分間、恒温振とう機(東京理科(株)NTS-211)で
振とう数90rpmで処理した。浴比は1:71.4と
した。工程は、より多くの色素を染着させるため
に染色—媒染処理—染色—自然乾燥とした。各処
理の後にイオン交換蒸留水ですすぎをおこなった。

抽出液の吸収スペクトルは日立分光光度計228
Aを用い、染色布は60φ積分球をセットし測色
した。測定値から絹布の色相をXYZ表色系、
CIE (1979) L*a*b*表色系で表し、水溶液の吸
収スペクトルと合わせて検討した。pH測定は東
亜 HM-50Vを用いた。

(3) 濃度変化と媒染金属の種類による色相への影 響

1) 色素濃度変化

色素濃度は、リンゴの枝の重量を50, 100, 200,
500, 1000% o.w.f.とした。色素抽出は、材料の
太さ、抽出条件により色素量の変動が考えられる
ため、あらかじめ再現性の高い染浴の作成法につ
いて検討した。各濃度に相当する重さの材料を用
いて抽出した染液と、高濃度1000% o.w.f.で色素
抽出した液を希釈することによって作成する染液
の吸収スペクトルとを比較してみた。希釈された
抽出液のスペクトルの変動はみられず、希釈液の
最大吸収波長(284nm付近)による吸光度と色
素濃度の間にはほぼ直線的な比例関係が認められた。
しかし、各濃度の材料で煮沸抽出した場合、波長
の移動はないが比例関係は得られず、再現性の高
い色素抽出をすることは難しいことがわかった。
よって色素濃度は希釈法により50, 100, 200,
500, 1000% o.w.f.に調整した。媒染剤濃度(金
属イオン濃度)は3.0% o.w.f.とした。

2) 染色液の吸収スペクトルとpHの関係

抽出した染液に媒染剤を加え、溶液のpHと吸
収スペクトルを測定し、水溶液の変化を観察した。

染色条件は(3)-1)の濃度変化と比較できるようにそれと同じにした。1000% o.w.f.の抽出液を各濃度に希釈調整し、3.0% o.w.f.の媒染剤溶液を加え全量を50mlとした。混合は室温で行った。

(4) モデル化合物を用いた絹布の染色

1) タンニン類化合物による染色

一般的に樹皮および果実中に含まれるとされている化合物を6種選び、それらを用いて染色をおこない、リンゴ抽出液による染色布と比較した。色素抽出液に塩化第二鉄を加えると黒色を呈することから、リンゴ抽出液にはタンニン系化合物が含まれることは確かである。モデル化合物の濃度は0.5% o.w.f.とし、その他染色方法、媒染金属イオンおよび測色は、実験(3)と同様である。

2) 水溶液の吸収スペクトル

モデル化合物の水溶液に媒染金属を加え、吸収スペクトルを測定した。モデル化合物0.0005% o.w.f.と媒染金属濃度0.01% o.w.f.とを10:1で混合した。ただしL-リンゴ酸は0.05% o.w.f.とした。

3. 実験結果・考察

(1) 色素濃度変化と媒染金属の違いによる色相への影響

染色した絹布の測色値は、色調図 (Fig. 1), 色度図 (Fig. 2), 原布との色差を Fig. 3 に示した。色差 (ΔE^*) は(1)式より求め、彩度 (C^*) は、(2)式より計算した。

$$\Delta E^* = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

$$C^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2} \quad (2)$$

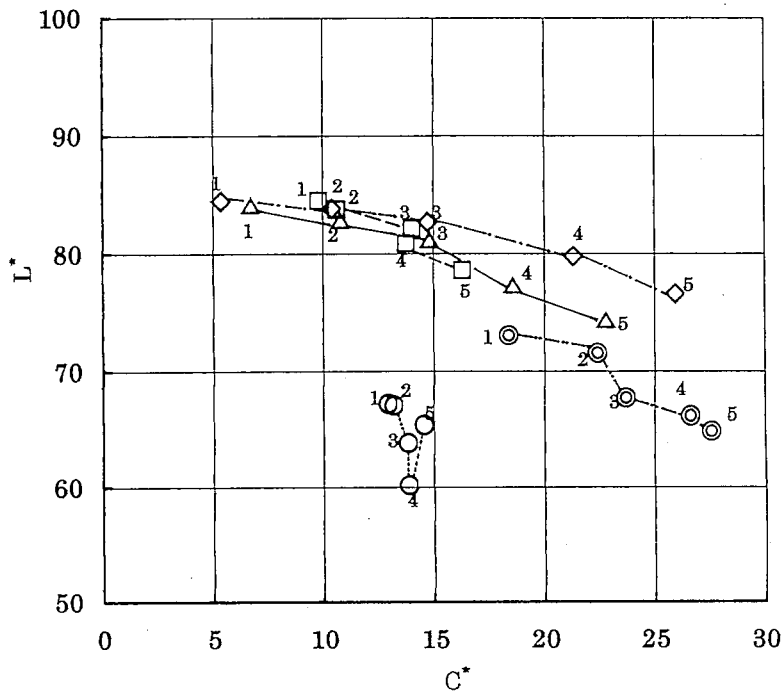


Fig. 1 Relation between L^* and C^* of the silk cloth dyed with apple branches
Symbols denote mordant metal and dyestuff concentration (% o.w.f.):

○ Cu^{2+} , ○ Fe^{3+} , △ Cr^{6+} , ◇ Sn^{4+} , □ Al^{3+}
1 : 50, 2 : 100, 3 : 200, 4 : 500, 5 : 1000

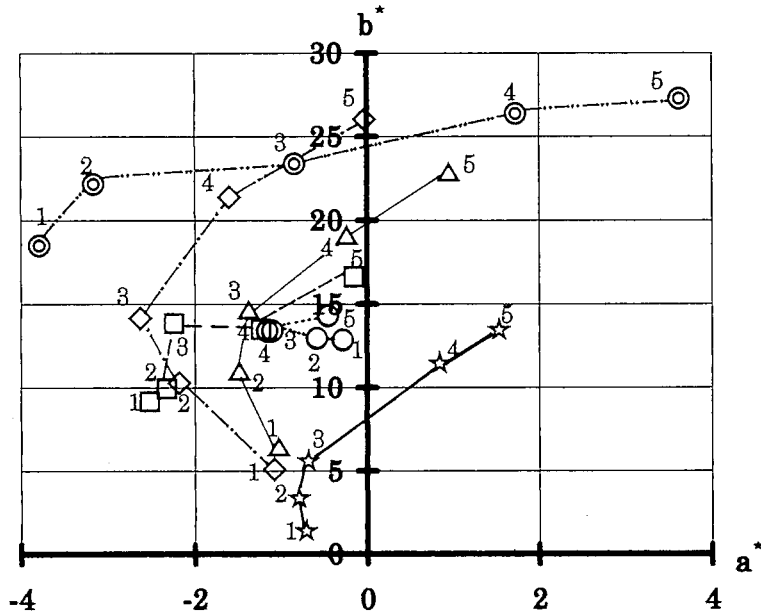


Fig. 2 Direction diagram of silk cloths dyed with dyestuff extracted from apple branches
 Symbols denote mordant metal and dyestuff concentration (% o.w.f.) :
 \odot Cu^{2+} , \circ Fe^{3+} , \triangle Cr^{6+} , \diamond Sn^{4+} , \square Al^{3+} , \star unmordanting
 1 : 50, 2 : 100, 3 : 200, 4 : 500, 5 : 1000

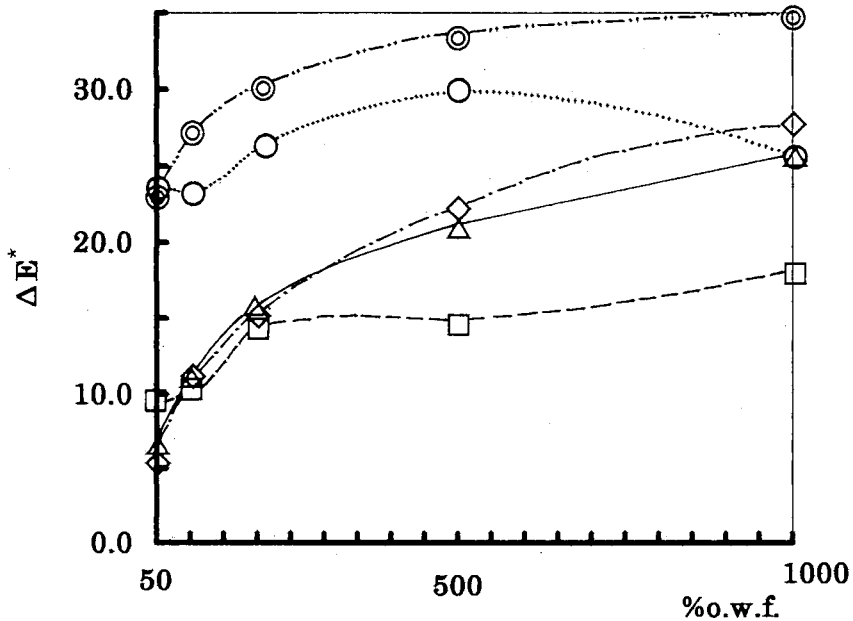


Fig. 3 Relation between of color differences (ΔE^*) of dyed silk cloth and concentrations of dyestuff
 Symbols denote mordant metal : \odot Cu^{2+} , \circ Fe^{3+} , \triangle Cr^{6+} , \diamond Sn^{4+} , \square Al^{3+}

Fig. 1 から濃度の増大にともないL*値（明度）の低下とC*値（彩度）の増加、また色差（Fig. 3）が増大することから色素が絹布に吸着していることが確認できる。さらに、染色布の色相はFig. 2のa*・b*色度図に示すように、媒染金属に関係なくa*値が+側へシフトし、赤味が増大する傾向を示した。これは媒染剤を用いない染色のみの場合の変化と似た傾向で、染着量が増加したためである。媒染金属による色相の違いは、金属イオンや加熱により染着した色素の酸化状態の違いによるものと思われる。

Fe 媒染は他の媒染金属と比べ、色相が異なる傾向を示した。Fig. 1 に示した色調図では明度（L*）の低下のみが観察され、また色素濃度への依存も見られない。Fig. 2のa*・b*色度図でも変化は少なく規則性はみられなかった。カテキン類の鉄（III）媒染では、幾種類かの錯体が形成されること⁷⁾、タンニン酸高濃度による凝集が原因で、鉄との錯体形成が十分におこなわれないことが⁸⁾報告されている。これらを考え合わせると、樹皮中のタンニン類が加熱、空気酸化などにより変性し数種の鉄錯体が形成され、他の金属媒染と異なる色相変化が得られたものと思われる。色素100% o.w.f.において色差（ ΔE^* ）、a*・b*値が低下した理由として、タンニン酸高濃度による凝集、表面吸着による色素の脱離が予想された。また他の金属イオンの場合色素高濃度のための低下は見られなかった。これは色素種と金属の結合状態が

Fe³⁺と異なること、金属イオンの絹への吸着性も影響したためと思われる。

Table 1にxy色度図より求めた染色布色刺激の主波長（ λ_d ）を示した。染色のみの絹布の主波長（ λ_d ）は、濃度変化による影響は見られない。しかし、媒染処理をおこなうことで、濃度変化にともない主波長（ λ_d ）に変化がみられるようになる。Fe 媒染を除き、色素濃度が増加すると主波長（ λ_d ）が長波長側へ移行した。特にCu 媒染による絹布の主波長（ λ_d ）の変化が大きく、これはa*・b*色度図でb*値の+側へのシフトが著しいことと一致している。これらは金属イオンに配位する配位基の違いや、形成される錯イオンの荷電状態の違いではないかと思われる。

未染色布との色差（Fig. 3）はCu²⁺>Fe³⁺>Sn⁴⁺>Cr⁶⁺>Al³⁺の順に大きく、濃度増大にともなう色差変化の大きさは、Sn⁴⁺>Cr⁶⁺>Cu²⁺>Al³⁺>Fe³⁺の順となった。Sn・Cr 媒染は色素濃度が増加すると色差（ ΔE^* ）が急激に増大し、また主波長（ λ_d ）の変化も大きいことを考えあわせると、色素吸着とともに錯体形成が進み、配位前の色素団の色相が変化してゆくことが推測される。Cu・Fe 媒染は、媒染剤自身に色があり、さらに色素との結合による色が出てくるため、未染色布との色差が大きくなるものと思われる。低濃度のタンニン酸の定着にAl³⁺を用いた場合、タンニンと比べAl³⁺イオンが容易に繊維内部に進入し疎水化する。そしてタンニンは内部まで進入

Table 1 Dominant wavelength (λ_d) of the silk dyed by extracted dyestuffs from apple branches

% o.w.f.	unmordanting	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cr ⁶⁺	Cu ²⁺	Sn ⁴⁺
50	576.3	573.1	576.9	574.8	573.7	574.1
100	576.8	573.7	576.5	575.0	574.7	573.8
200	576.5	574.6	575.9	575.8	576.7	574.3
500	576.4	575.9	575.8	577.0	578.5	576.0
1000	576.1	577.1	576.8	578.0	579.7	577.3

(nm)

Table 2 pH change of dyeing bath after the addition of mordant metals

% o.w.f. \ min	Al ³⁺		Fe ³⁺		Cr ⁶⁺		Cu ²⁺		Sn ⁴⁺		apple
	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	
50	3.41	3.41	2.19	2.19	4.56	4.71	5.60	5.60	1.75	1.75	5.69
100	3.38	3.38	2.18	2.17	4.71	4.93	5.40	5.38	1.75	1.75	5.62
200	3.28	3.28	2.16	2.17	4.91	5.06	5.18	5.18	1.81	1.80	5.54
500	3.20	3.20	2.16	2.17	4.93	5.34	4.91	4.91	2.03	2.02	5.44
1000	3.05	3.09	2.17	2.18	5.21	5.39	4.74	4.67	2.54	2.54	5.36
mordant solution	3.59		2.21		4.32		5.91		1.72		

せず、親水性の高い外層が飽和状態になると染色速度が低下したと報告されている⁹⁾。Al 媒染の色差変化の少ない理由として、色素抽出液の色素量がかなりの低濃度で、Al³⁺イオンが絹のアミノ酸残基との結合により媒染処理後の色素吸着が少ないため⁹⁾だと考えられ、また、錯体が外軌道型であるため⁹⁾だと思われる。絹繊維の錫加工は増量を目的に行われ、繊維の非結晶領域部分および反応性のフェノール性 OH 基との結合により繊維に吸着する。通常、非結晶領域や OH 基の減少で Sn⁴⁺の吸着量が減少する¹⁰⁾と報告されている。本実験においても Sn 媒染による色素の吸着量が濃度増加に伴い増えている。これは、色素がまず絹布に吸着しその色素の OH 基と Sn⁴⁺が結合し、さらに 2 度目の染色で Sn⁴⁺と色素が錯体を作り、いわゆる表面染着が起こるためではないかと思わ

れる。

染色実験と同様の条件で染色液に媒染剤を加え、溶液の変化を観察した。pH の測定は媒染剤を加え、10、20分後におこない、その結果を Table 2 に示した。Fe³⁺は、色素濃度に関係なく水溶液の色が黒紫褐色に変化した。20分経っても沈殿はみられず、Cu²⁺、Al³⁺、Sn⁴⁺は混合後すぐに沈殿ができ10~20分後の pH 変化は観察できなかった。染液の pH は媒染金属を混合した後急激に低下した。これらは色素と金属イオンが急速にキレート化合物を生成し始めたためであり、その中で Cr⁶⁺は一般的に錯体形成速度が他の金属に比べ遅く、そのために pH の測定が可能であった。溶液の色は Al³⁺、Cr⁶⁺が色素と混合後、他の金属と比べ濃色になった。媒染処理工程では、染色布を媒染浴に入れた直後に錯体が急速に形成

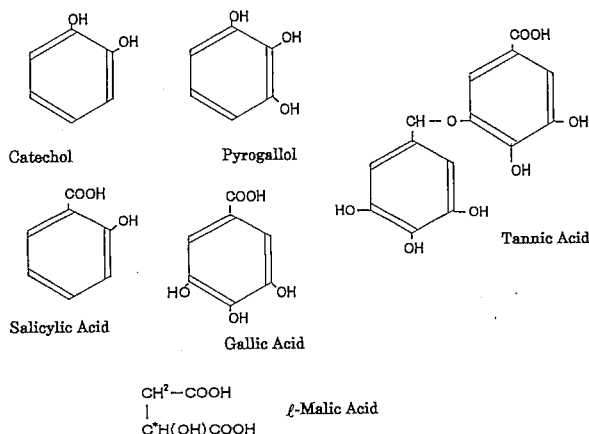
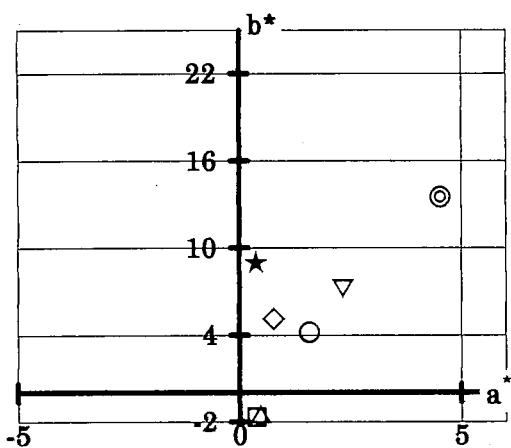
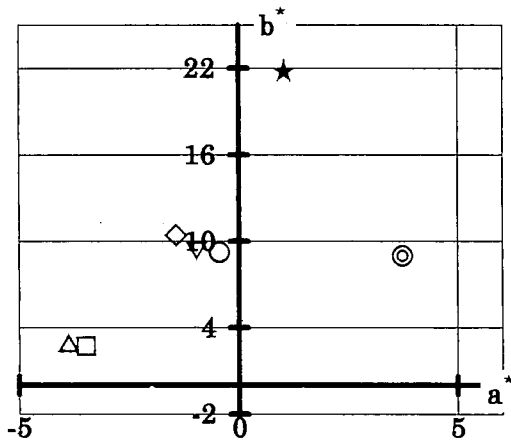


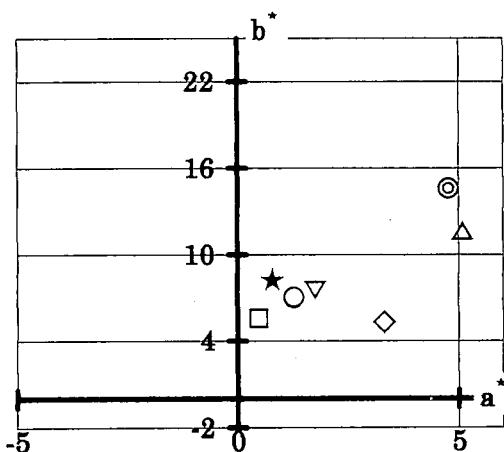
Fig. 4 Structural formula of model compounds



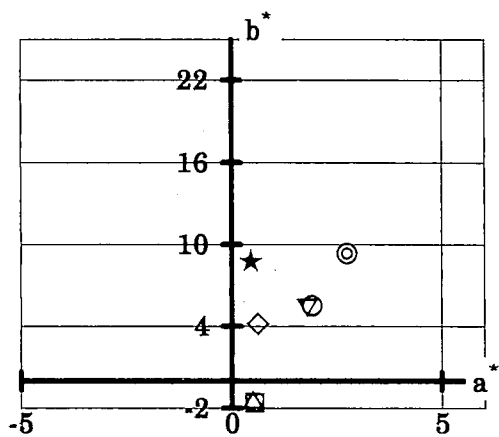
(1) Al mordanting



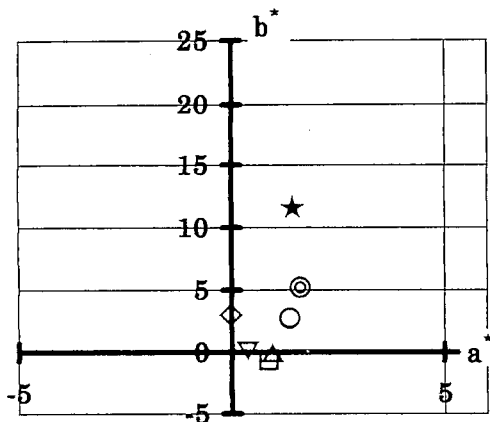
(4) Cu mordanting



(2) Fe mordanting



(5) Sn mordanting



(3) Cr mordanting

Fig. 5 Metric a^* and b^* of silk cloth dyed by model compounds

Symbols denote model compounds :

- ★ apple branches, ○ Catechol, ◎ Pyrogallol,
- △ Salicylic Acid, ▽ Gallic Acid, ◇ Tannic Acid,
- ℓ -Malic Acid

されるため、攪拌操作が重要であることがわかる。また初期の錯体形成量や速度も均一な染色をするためには重要なファクターになるものと思われる。

(2) モデル化合物による染色

モデル化合物の構造式を Fig. 4, 色度図を Fig. 5 に示した。Fig. 5 から金属に関係なく水酸基の数の順に $a^* \cdot b^*$ 値とも高くなることがわかる。

その中でカルボキシル基を持つ化合物は値が低

く、タンニン酸はベンゼン環を2つ持つ構造上、ややかけ離れた値を示したと考えられた。明度 (L^*)・彩度 (C^*) の色調図 (Fig. 6) でも、カルボキシル基を持つ化合物が高明度値, 低彩度値を示す傾向が観察された。またサリチル酸の Fe 媒染のみは他の媒染金属と異なり $a^* \cdot b^*$ 値が高い値を示している。これら結果から、金属イオンとの結合は水酸基が中心となっているものと考えられる。中でもピロガロール, カテコールの $a^* \cdot b^*$ 値

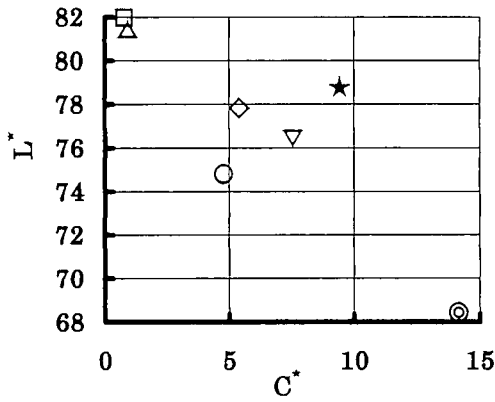
Table 3 λ_d and λ_c of the silk cloth dyed by extracted dyestuffs
Dominant wavelength (λ_d) and complementary wavelength (λ_c) were determined by chromaticity diagram. C was complementary wavelength (λ_c) in the Table 3.

	(nm)					
	unmordanting	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cr ⁶⁺	Cu ²⁺	Sn ⁴⁺
Catechol	583.8	582.2	580.0	583.2	576.6	582.0
Pyrogallol	579.1	582.6	582.5	581.5	583.4	581.7
Salicylic Acid	557.8	465.5	583.9	610.9	555.3	468.5
Gallic Acid	595.9	582.2	580.8	581.8	575.8	582.0
Tannic Acid	582.8	579.6	586.0	576.9	575.2	579.4
ℓ -Malic Acid	574.8	569.5	578.4	498.2C	557.4	458.8
apple branches	579.2	578.0	578.9	579.1	578.2	578.2

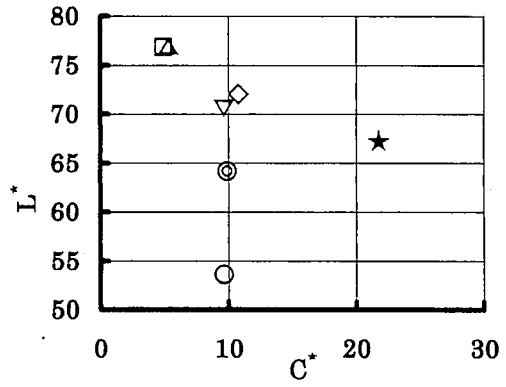
Table 4 Absorption maxima of the mixed solutions of model compound and mordant metal

model compounds	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cr ⁶⁺	Cu ²⁺	Sn ⁴⁺	
Catechol	276.2	277.2	276.4	361.6	276.8	276.0
	194.6		273.6			
Pyrogallol	267.6	333.2	299.2	354.0		300.4
	198.4	198.8	272.0	264.0		270.8
			198.4	198.4	198.4	198.4
Salicylic Acid	297.2	305.6	297.2	350.4		296.8
	228.8	204.0	202.0	290.8	296.8	230.8
	201.2		200.8	202.0	202.0	202.0
Gallic Acid	261.6	272.4	267.6	352.8	258.8	269.6
	212.0	214.0	214.0	259.2	212.0	214.4
Tannic Acid	275.8	314.4	278.0	354.0	314.0	275.2
	212.0	214.8	213.6	269.2	215.6	213.6
ℓ -Malic Acid	—	—	—	351.6	—	270.8
				256.0		

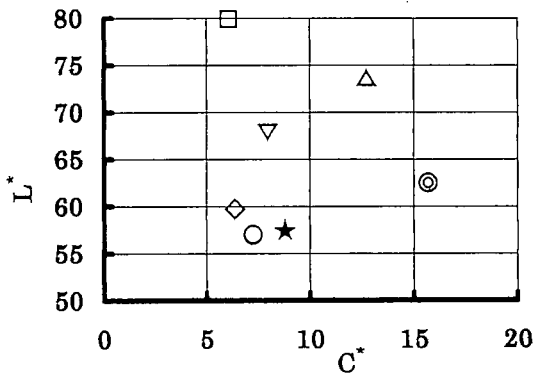
(nm)



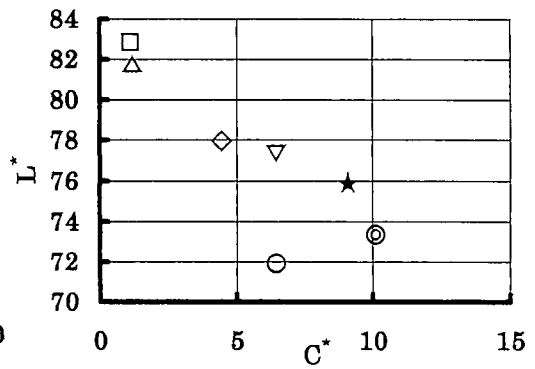
(1) Al mordanting



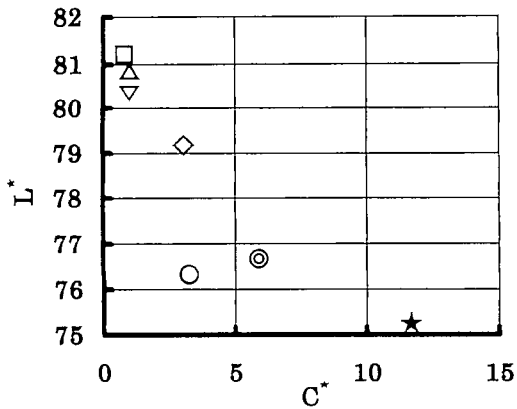
(4) Cu mordanting



(2) Fe mordanting



(5) Sn mordanting



(3) Cr mordanting

Fig. 6 Relation between L^* and C^* of the silk cloth

Symbols denote model compounds :

- ★ apple branches, ○ Catechol, ⊙ Pyrogallol,
- △ Salicylic Acid, ▽ Gallic Acid, ◇ Tannic Acid,
- *l*-Malic Acid

が高く、低L*値でC*値が高いことから、吸着量が多いことがわかった。

Table 3はモデル化合物の染色布色刺激の主波長(λ_d)、Table 4はモデル化合物と媒染剤の混合液の吸収スペクトルのピーク値を示した。Table 3のモデル化合物のみと媒染処理した絹布の主波長(λ_d)変化は、ピロガロールは長波長へ、カテコール、没食子酸は短波長へ、タンニン酸も一部を除いて短波長へのシフトがみられた。

未媒染処理の染色布同士を比較すると、抽出した色素の染色布の主波長(λ_d)は、ピロガロールの λ_d 値(579.1nm)と近い。6種のモデル化合物は媒染処理の金属イオンの違いにより主波長(λ_d)の変化がみられた。中でもカルボキシ基をもつ化合物の変化が大きいといえる。それに比べると抽出した色素の主波長(λ_d)の変化は少ない。また吸着量が多いと考えられるピロガロール、カテコールの変化が少なく、主波長(λ_d)は金属と色素の結合状態が反映していることがわかる。

Table 4から、混合液(媒染剤+化合物)の吸収スペクトルのピークは、変化の少ないものもみられたが全体的に長波長側へ移行し、錯体が形成されていることがうかがえた。ピロガロールはCu²⁺をのぞきすべて新しいピークが検出された。(Cu²⁺はグラフ上ではショルダーが確認できるが、濃度が低いために検出されなかったものと思われる。)これら吸収スペクトル変化と染色布の主波長変化を比較検討したが、明確な相関性は得られなかった。

4. 結 論

リンゴの枝より煮沸抽出された色素は、タンニン系化合物が含まれており、ピロガロール、カテコール類似の化合物が多いものと思われた。色相は黄味がかった色から赤味のある茶系の色が得られた。植物色素と金属イオンの錯体形成により現

れた色は明度や彩度に変化をもたらせ、いわゆる深みのある色が表現される。材料の豊富さ、そして実用的な染色性も認められ、廃材とされていた枝の利用価値が広がるのではないと思われる。

また、抽出色素の染色布色刺激の主波長(λ_d)の変化はわずかであり、金属イオンによる影響は高濃度になるほど少なかった。これは植物色素が複雑なために抽出条件の相違が染色布の主波長(λ_d)変化を少なくさせたと考えられる。主波長(λ_d)は金属と色素の結合状態に影響されることが示唆され、色素をさらに分離精製することで、染色布の物性、抽出された色素の変化、金属イオンとの結合状態を探る手がかりとなると思われる。

実用染色への可能性を探るために、今後、色の再現性や堅牢度についても更に詳しい検討をする予定である。また、今回用いたリンゴの枝には、OH基を複数含むタンニン系の化合物の存在が示唆された。植物由来のポリフェノール類は抗菌性や抗腫瘍性においても注目されており、これらの性質を利用した染色物への応用についても検討してみたい。

引用文献

- 1) 林孝三編：植物色素，養賢堂，東京，12，193 (1971)
- 2) 陳文興，小山俊樹，英謙二，白井汪芳：金属錯体化フィブリン繊維の調整と抗菌性，織学誌，51，176-180 (1995)
- 3) 木村光雄：自然の色と染め，木魂社，東京，38-55 (1997)
- 4) 小柴辰幸：植物染色布の抗菌性を検証する，染色α，157，31-35 (1994)
- 5) 堀川精一，佐々木えつ子：県産未利用染材による絹糸染色に関する研究，長野県繊維工業試験場研究報告，10，89-91 (1981)
- 6) 飛田満彦：色と吸収スペクトル，織学誌，43，p161-p167 (1987)
- 7) 山本晃久：植物染料染色の化学的考察，染色工

- 業, 22, 127-141 (1974)
- 8) 石山正泰: 五倍子による絹の染色, 山梨県立女子短期大学紀要, 24, 159-168 (1991)
- 9) 河原豊, 塩谷正俊, 鞠谷雄士, 高久明: タンニン定着処理による絹糸の構造の変化, 織学誌, 51, 35-42 (1995)
- 10) 皆川基: 絹の科学, 関西衣生活研究会, 大阪, 223 (1981)