アントシアニン色素の染色への適用

ト 部 澄 子*・松 山 しのぶ*・松 井 正 子**・石 尾 清 子* (平成3年9月30日受理)

The Application of Dyeing to Anthocyanins

Sumiko URABE, Shinobu MATSUYAMA, Masako MATSUI and Kiyoko ISHIO (Received September 30, 1991)

緒 言

アントシアニンは、ピンク、赤、紫、青系の花色の原因になっているアントシアンの配糖体で花弁中に多く存在している色素である。鮮麗な花の色を衣服に染め付けたいと思う人々の気持ちが、染色の原点であったとも言われていて、多くの先人がこれを試みたと考えられるが、花による染色または花色素の染色性についての学術文献は全く見当らない。そこで花色素の生理、生化学の研究書1)2)などから、色素自体の性能を学び、3)色素の単離精製は、東京学芸大学武田幸作博士のご指導ご助言をいただき、花色素の染色性の解明と、その他利用の研究を始めた。花弁色素の染色性は、生花弁、乾燥花弁、精製配糖体、アグリコンの4態について調べたが、5)本報告は生花弁、乾燥花弁の場合について報告する。

実験材料には、球根生産のために開花後間もなく摘花 廃棄するチューリップ花弁のうち、アントシアニンの含 有量が多い濃赤紫色、真紅の2品種を選び、アグリコン の状態が異なるカーネーションと、花しょうぶの計4種 の花弁を用いた。

実 験 材料

1. 試 布

表1の多繊交織布は、各種繊維に対する染色性を検索するために用いた。また最も濃色に染着した試布であった単一繊維の絹布の組成を示した。絹染布は、染色堅ろう度試験、測色用試料に用いた。

*服飾美術学科 **服飾美術科

表 1. 試 布

たて糸・よこ糸 の別	591	*		韫	100		4			手 (te	x)	密	!	度	Ħ	(/ I)
	#8	*					1	5	×	2						
たて糸	ナイロンフ	1 3 1	ント糸				1	2	×	2						
	¥ ± 0	ン訪問	*				1	5	×	2						
	アセテート:	7 1 5 5	ント糸	2,	/ 2		1	3	×	2		6 0	*,	/		
	ŧ	毛糸					1	7	×	2		z	١.	ライフ	2	0 0
	レーヨンフ	151	ント糸		8		1	3	×	2						
	アクリ	ル紡績	*		Þ		1	5	×	2						
	生	*					2.	3	× 6	× 2						
	ポリエス	テルト	坊粮糸				1	5	×	2						
£ 2 #	ポリエス	テルト	坊積糸				1	5	×	2		1 9	9 *	·/a		
単一繊維								_	_			_	_			
繊維の	原	*	粗	歧		#	手		(t	ex)	密度	*	/	5 cm	Ħ	
租業					t	τ	A .		:	糸	たて	¥	Į.	: ★	(1/	0
網(14目付相当) <u>4</u>	¥	平		2.	3 ×	3 2		3 >	< 4	26	4	1	9 Q	6	0

2. 花 弁

- 1) チューリップ:濃赤紫色(品種…クィーン・オブ・ザ・ナイト), 濃赤色(品種…キャシニー) 何れも1990年富山県砺波市花卉球根組合付近で採取.
- 2)カーネーション: 真紅(品種…スケニア, 1990 年4月, 市販品使用)
- 3) 花しょうぶ:濃青紫色(1990年,埼玉県行田市 石久保宅庭で採取)

以上の生花弁で何れも開花後1週間以内に摘花し、花 弁を水洗、さらに蒸留水で洗浄して用いた。

乾燥花弁は,生花弁冷凍→凍結乾燥(真空凍結乾燥機 OFD-2FS型)→粉砕(サンプルミルSK-M10型) →冷蔵庫内に保管し,随時使用した、

各花弁の色素本体(アントシアニジン)を図1に示した。

クィーン・オブ・ザ・ナイト

スケニア

花しょうぶ

図1. 使用花弁の成分色素(アグリコン)

3. 薬剤

塩酸、酢酸、酒石酸、硫酸、クエン酸、メタノール、 重炭酸ナトリウム,酢酸銅,重クロム酸カリ,木酢酸鉄

4. 実験方法

1)予備試験

• 試布:多繊交織布

・花色素の状態:生花弁,乾燥花弁

・染浴pH: 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 (それぞれ±0.1)

・染浴調整の酸:酒石酸,塩酸,硫酸,クエン酸, 酢酸

・染色温度(℃):室温(25~30),40,50,60, 80. 100

•染色時間(分):20,40,60,120

• 浴比: 30: 1

これらの各条件で染色し, 染色性(色相)良好な繊維 を抽出し、その単一繊維を同じ条件で染色した。4種の 花弁とも生花弁と, 乾燥花弁粉末の使用 8 数, 蒸留水量, 試布重量は表2のようである.

表 2. 花弁の種類,使用量,試布および水量

花	弁の種類	使用量(g)	水 (回)	試布(g)
生花弁	クィーン	100	5 0	2. 5
	キャシニー	100	5 0	2. 5
	スケニヤ	5 0	2 5	1
	花しょうぶ	5 0	2 5	1
乾燥花弁	クィーン	1 0	9 0	2. 5
	キャシニー	1 0	9 0	2. 5
	スケニヤ	5	4 5	1
	花しょうぶ	5	4 5	1

2) 生花弁による単一繊維布の染色方法

• 試布:絹2.5 9

・生花弁:表2に示す各花弁の9数

蒸留水:表2に示すml

・染浴pH : 3.0 ± 0.1 (生花弁 pH 5.0 ~ 5.1)

・染浴pH 調整の酸: 3% HCl

·染色温度(℃):25±2

• 染色時間(分):60

生花弁, 蒸留水をミキサー(東芝MX-470 GN型)に 投入, 30~60秒粉砕し, 3% HClで pHを調整. ビーカ - 又は厚手のビニール袋に移して試布を入れ、かきまぜ ながら処理, この操作を2回繰り返す.

媒染方法

• 媒染剤: 酢酸銅, 重クロム酸カリ, 木酢酸鉄(何 れも1%溶液)

·媒染温度(℃):26±2 (室温)

• 媒染時間(分):30

• 浴比: 100:1

乾燥した染色布を洗わずに媒染剤液に浸漬し、処理後 十分水洗, 乾燥した.

3) 乾燥花弁による単一繊維布の染色方法

試布:絹2.5 g

・乾燥粉末:表2に示す各花弁の9数

・蒸留水:表2に示す ml

·染浴pH : 3.0 ± 0.1

• 染浴pH 調整の酸: 3% HCl

• 染色温度(℃):50

• 染色時間(分):60

ビーカー又は厚手のビニール袋に処理液と布を投入し、 所定時間,温度で処理する.

媒染方法

・生花弁の場合と同様に行う.

5. 染色布の試験項目

- 2 決着色相の測色: XYZ, xy, マンセル記号, xy 値でCIE色度図に色座標を定め主波長を求めた.(測色機…SMカラーコンピューターSM4型)
- 2) 分光反射率曲線測定:特に媒染による色相変化 を,反射率曲線で確かめた. (日立自記分光光度 計323型)
- 3) 染色堅ろう度試験:

JIS-L-0844-'86 洗たくに対する堅ろう度試 験(B-1号)

JIS-L-0848-778 汗に対する堅ろう度試験 (A法)

JIS-L-0842-'88 カーボンアーク灯光に対す る堅ろう度試験(第2露光 法)

結果と考察

1. 測 色

表3にチューリップ2品種の生花弁,乾燥花弁による 絹染色布の測色結果及び染色布の写真1.2を示した。生 花弁と乾燥花弁は殆ど染色性に差が見られなかった. 濃 赤紫色のクィーン・オブ・ザ・ナイト及びキャシニーの未 媒染染布は、生花弁と同系統の色に染色され、媒染する とCu塩の場合は緑色系に、クィーン・オブ・ザ・ナイ トの場合はCr,Fe 塩の場合も緑色系に染着された.キ ャシニーはFe 塩 媒染では灰色に発色した.また表 4 に 示したカーネーションと花しょうぶの場合も同様に未媒染 染布は花弁に近い色に染着され、この場合は媒染による 色相の変化は少なかった. これは4種の花弁がもつ色素 本体の主成分(構造,図1参照)の違いで異なるものと 考えられた. アントシアニジンは3,5,7 - トリヒドロキ シー 2 - フェニルベンゾビリリウムを基本骨格として, 母核のフェニル環OH基,メトキシル基を持ち,これら の数と結合位置が異なっている. 媒染剤の金属イオンと キレート結合を形成するのは、母核の3,4位に結合する OH基であるといわれ¹⁾⁴⁾, デルフィニジンはOHを3 個(3,4,5位)持つが、キャシニーやスケニヤの主成分 のペラルゴニジンと、花しょうぶの主成分のマルビジンは 配位結合を媒介とする〇H基が少ない為に、媒染を行っ ても,未媒染布と差がない色相を示すものと推測した. そこでデルフィニジンを主成分とする花弁の場合に,媒 染で緑色に発色する点について予備実験を試み⁵⁾, その

原因を探った.

古くから植物染料によって緑色を染めるには藍の青色と、うこん等の黄色系染料との混合(二浴染め)染色を行っていた。実験に用いたチューリップ花弁成分中には、黄色のフラボノールの配糖体ルチンも存在している2)花弁中のアントシアニンは、金属元素との錯化合物を形成し、これが青色を呈することは1919年に柴田2)らが主張している。ルチンは金属元素によって変色はしないが、成分中にアントシアニンとルチンが共存する花弁は、媒染し金属元素との結合操作によって、アントシアニンは青色となり、ルチンは黄色のままで布上で混色して、人の目には染布が緑色に見えるものと考えた。そこで表5に示すアントシアニジンとルチンの色素の混合割合で布を染めて測色し、反射率曲線(図6)を求めて色相を解

表 5. デルフィニジンとルチンの混合染色の条件

色 業 FA7(エリン:Af)	条件	РН	(X)	浴比	処理温度 (T)	処理時間 (分)	成杂草
1.0:1.0	₩.	3. 0±0. 1	5	50:1	50		
1.5:0.5	色	(塩酸浴)	(0, ¶, f.)				
2.0:0	tar.			100:1	25	30	1X計數報
0 :2.0	朱						13碳酸氮

析した. 図2によるとチューリップの緑の生葉の反射率のピーク 550 nm 付近と同様のピークが各染布に見られ、既述のように染布の緑色はルチンの黄色とアントシアニジンの青色の混合であると理解できた. ただし、これはアントシアニジンとルチン成分の混合割合で黄緑~緑~青緑色の範囲に発色されるものと考えた. 図1に示す通りカーネーション、花しょうぶの場合のアントシアニジンはペラルゴニジン、マルビジンで構造の母核に〇日基が1個存在し、チューリップのデルフィニジンやシアニジンと異なっている. 表 4 で判るように媒染しても染着色相は未媒染のものと類似していた.

2. 染布の反射率曲線

図 $2 \sim 5$ に 4 種の花弁によって染めた染布の分光反射率曲線を示した。クィーン・オブ・ザ・ナイト、キャシニーによる染布の未媒染の染布と媒染布の反射率のピーク(主波長)を比較すると、未媒染 510 nm (補色)、媒染布 $485 \sim 576$ nm となり、スケニアは未媒染 635 nmで、媒染すると短波長側にシフトし $598 \sim 680$ nmとなる。花しょうぶは未媒染 560 nm (補色)、媒染布 $470 \sim 570$ nm であることが判った。

表 3. 染色色相と染色堅ろう度

花弁の種類	染 色 された	媒染剤	マンセル記号	色相名	主波長	ア	ルカリ汨	F液	酸	往性 汗	液	洗	i	濯	~! .!
16开の怪殺	繊維	殊米利	マノゼル記写	巴相名	(nm)	変	第 1	第 2	変	第 1	第 2	変	第 1	第 2	耐労
クィーン・オブ・ ザ・ナイト		未媒染	3.10 RP • 3.98/5.62	ふどう色	510 (補)	1	4	3	1	3 - 4	2 - 3	1	4 - 5	4 - 5	1
	457	Cu	8.51 GY • 3.67/2.96	黄緑	555	2 - 3	3 - 4	3 - 4	2	4	4	4	4 - 5	4 - 5	3 - 4
	絹	Сr	3.81 Y • 5.29/3.31	黄	576.8	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	5	5	3
生 花 弁		Fe	2.95B • 4.95/1.33	青緑	485	3 - 4	4	4 - 5	4	4 - 5	4 - 5	2	5	5	1
		未媒染	3.14 RP • 3.72/5.90	赤紫	510 (補)	1	4	3	1	4 - 5	2 - 3	1	4 - 5	4 - 5	1
クィーン・オブ・ ザ・ナイト		Cu	8.83 GY • 3.40/3.06	黄緑	554	3	3	3	2	3 - 4	4	4	4 - 5	4 - 5	3 – 4
	絹	Cr	4.45 Y • 5.26/3.16	黄緑	576	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4 - 5	5	3
乾燥花弁		Fe	0.04 PB • 3.76/1.67	青緑	484	4	4	4	4	4	4 - 5	3 - 4	4 - 5	4 - 5	1
		未媒染	2.70 R • 4.46/7.47	すおう	638.3	1	4	3	1 - 2	3 - 4	2 - 3	1	4 - 5	4 - 5	1
キャシニー		Cu	2.18GY • 4.22/4.13	緑	569	2	3	3 - 4	1 - 2	3 - 4	4	3	4 - 5	4 - 5	4
	絹	Сr	4.43 Y • 5.11/3.55	海松	576.5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	5	3
生 花 弁		Fe	6.05 Y • 4.26/1.16	利久鼠	574.5	4	3	3 - 4	1 - 2	3 - 4	4	1 - 2	4 - 5	4 - 5	2
		未媒染	2.62 R • 4.66/7.28	すおう	630	1	4	3 - 4	1 - 2	4	3	1	4 – 5	4 - 5	1
キャシニー		Cu	2.98 GY • 4.14/4.13	緑	568.5	3	2 - 3	2 - 3	2	3	3 - 4	4	4 - 5	4 - 5	4
	絹	Cr	5.28 Y • 5.00/3.14	うぐいす	575	4 - 5	4	4 - 5	4 - 5	4	4 - 5	4 - 5	5	5	3
乾 燥 花 弁		Fе	6.98 Y • 4.57/1.24	灰	573	4	3	3	1 - 2	4	3 - 4	3	4 - 5	4 - 5	3

表 4. 染色色相と染色堅ろう度

	花弁の種類		花弁の種類			花弁の種類			花弁の種類			花弁の種類			ル弁の種類			花弁の種類			弁の種類		2年の種類		花弁の種類		花弁の種類		花弁の種類		花弁の種類		ル弁の種類		ル弁の種類		染 色 された	媒染剤	マンも	セル記号	色相名	主波長	ア	ルカリド	F液	酸	性汗	液	洗濯			耐光
	11	10月~21至30		繊維	ж ж-д-1		- 24 80 - 7	6/10/10	(nm)	変	第 1	第 2	変	第 1	第 2	変	第 1	第 2																																		
						未媒染	2.90 R	• 4.00/8.64	すおう	635	3 - 4	2 - 3	2	4	2 - 3	2 - 3	1	4 - 5	4 - 5	1																																
	ス	ケ	=	ヤ		Cu	6.37 R	• 4.18/3.39	焦茶	602	2 - 3	3	3	2	3	3	3	4 - 5	4 - 5	3																																
カ ー					絹	Сr	3.33 R	• 4.99/5.27	小豆	617.8	2	4	4	2 - 3	4	4	2	4 - 5	4 - 5	3																																
ネ・	生	Ā	花 弁	弁		Fe	1.13 R	• 4.62/5.42	小豆	680~ 780	1 - 2	4	2 - 3	1 - 2	3 – 4	2 - 3	1	4 - 5	4 - 5	2																																
シ						未媒染	2.17 R	• 4.52/10.33	すおう	660	1	3 - 4	3	2 - 3	2 - 3	2 - 3	1	4 - 5	4 - 5	2																																
ョン	ス	ケ	=	ヤ		Cu	7.92 R	• 4.60/3.15	焦茶	598.5	2 - 3	3	3	2	3	3	3	4 - 5	4 - 5	3																																
•	乾燥花:			絹	Сr	5.56 R	• 5.52/5.23	紅梅	603.5	2	4	4	2 - 3	4	4	2	4 - 5	4 - 5	3																																	
		并		Fe	2.41 R	• 4.33/5.48	小豆	633	1 - 2	4	2 - 3	1 - 2	3 - 4	2 - 3	1	4 - 5	4 - 5	2																																		
						未媒染	2.97 P	• 4.23/7.10	深紫	566.5 (補)	1	3	3	1	3	3	1	4 - 5	4 - 5	1																																
		Ī	青			Cu	1.73BG	4.42/3.27	山藍摺	497.3	2 - 3	3	3	1 - 2	3 - 4	3 - 4	3	4 - 5	4 - 5	3																																
花	и.	_	-+1-	45	絹	Cr	3.31 GY	• 6.52/1.88	松葉	568.5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	5	5	3																																
しょ	生 	1	花	弁 		Fe	7.18 PB	• 4.44/2.89	納戸	474 ₩)	3 - 4	3 - 4	3 - 4	2 - 3	3	3	1 - 2	4 - 5	4 - 5	2																																
う					未媒染	6.07 P	• 4.16/7.57	深紫	559(補)	1 - 2	2 - 3	2 - 3	1 - 2	2 - 3	2 - 3	1	4 - 5	4 - 5	1																																	
Šï		Î	青		40	Cu	1.47B	• 4.30/2.59	山藍摺	487.5	1 - 2	3	3	2	3	3	4	4 - 5	4 - 5	3																																
	+4		-44-	/	絹	Cr	0.90GY	• 6.28/1.43	松葉	570	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	5	5	3																																
	乾	燥	花	弁		Fе	8. 30 PB	• 4.36/3.14	納戸	468	2 - 3	4	3	3 - 4	3 - 4	3	2	4 - 5	4 - 5	1																																

乾燥花弁

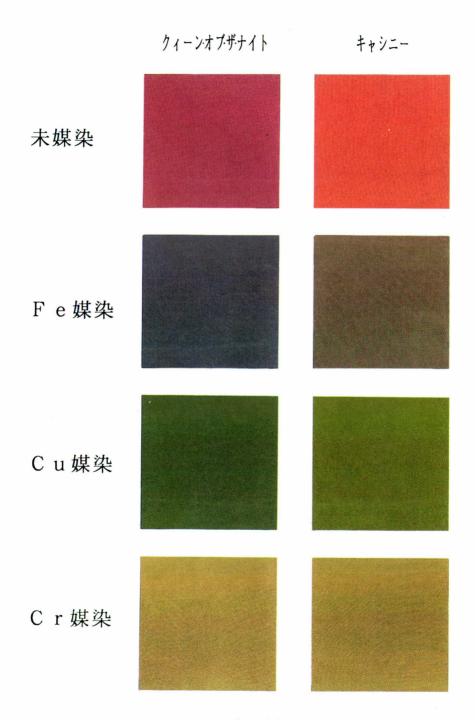


写真1. 染布の色相

乾燥花弁

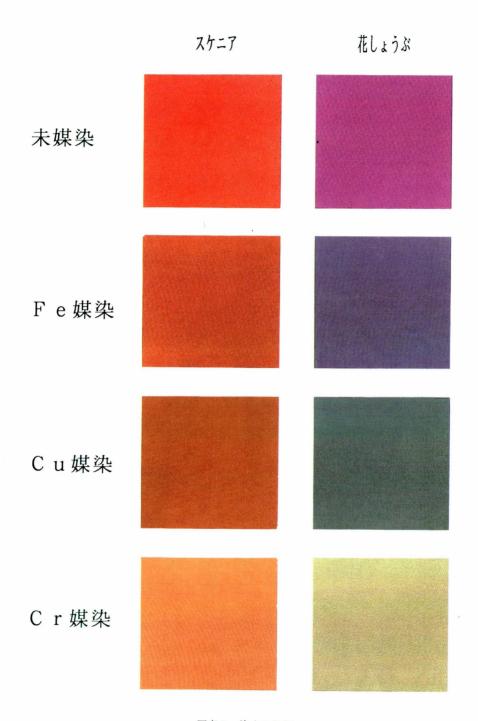


写真 2. 染布の色相

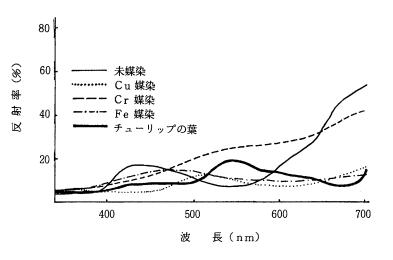


図2. 染色布の反射率曲線(クィーン・オブ・ザ・ナイト)

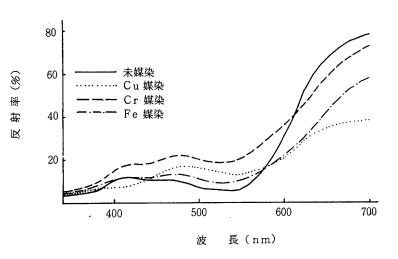


図 4. 染色布の反射率曲線(スケニア)

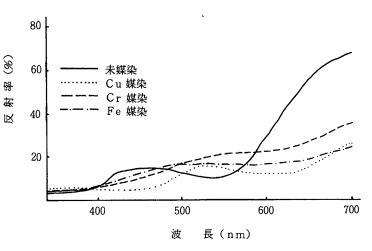


図3. 染色布の反射率曲線(キャシニー)

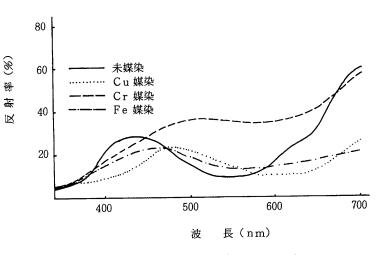


図 5. 染色布の反射率曲線(花しょうぶ)

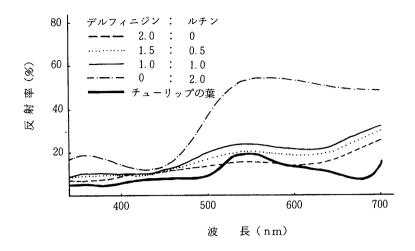


図 6. デルフィニジンとルチン の混合染色布の反射率曲線

3. 染色堅ろう度試験結果

表3のチューリップ2品種による染布の結果を見ると、 未媒染染布の洗たく、汗に対する変退色の不良が目立ち、 汚染等級は比較的良好であったが、耐光堅ろう度も 劣弱であった。しかし媒染によって特にCu 塩の媒染で 耐光堅ろう度は良好となり、変退色等級もCr 塩媒染が 洗たく、汗に対してはやや不良であった。表4のスケニ ア、マルビジンは洗たく、汗堅ろう度は変退色等級が劣 り、やはり汚染の等級は3又は4~5級が目立った。未 媒染と媒染との差が少なく、花しょうぶのCr 塩媒染布 の洗たく、汗堅ろう度の変退色、汚染とも優れている状 態が目立ったが、耐光堅ろう度は3級程度であった。

今回の染色布は染色回数が2回であり、染色回数の増加によって堅ろう度が向上する可能性は考えられた.

まとめ

- 1. 生花弁花汁による染色の場合は、絹繊維の染着が良好で、媒染によって緑色系に発色した。特に酢酸銅による場合は、天然の葉の色と変わらない緑色で、古くから緑は藍の青と黄色植物染料の混合染色で得ていたが、含有成分が適当であると花によって直接緑色が染色されることが判った。
- 2. 乾燥花弁は、生花摘花後直ちに冷凍し、凍結乾燥を行った為に、色素の破壊、変質が少なく、ほぼ生花弁から水分が消失した状態と考えられ、染色性は生花弁の場合と変わらなかった。生花弁は、開花時期に限って利用することになるが、乾燥花弁は、冷蔵すると長期の保

存が可能である.

- 3. 生花弁, 乾燥花弁の染液は40~50 ℃以上に加温 すると変化し、染色時間は40~60分が望ましい。
- 4. 生花弁,乾燥花弁による染色布は媒染を行わないと堅ろう度は劣弱で(但し1~2回の染色回数),銅塩による媒染で耐光は良好(但し花弁主成分の種類による)であるが,洗たく,汗試験によって変退色したが,汚染等級は良好であった.

謝辞

本研究を行うにあたり、ご助言ご指導を賜わった東京学芸大学武田幸作博士、信州大学安田斉博士に深く感謝し、貴重な資料の提供と多くのご配慮を下さった富山県花卉球根組合樋掛辰己部長、埼玉県行田市の石久保文子氏に深謝致します。さらに実験に協力下さった黛珠美、篠田久世氏に御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 安田 斉: 花色の生理・生化学,内田老鶴圃新社, P1~23,26~29(1975)
- 2) 林 孝三編: 增訂植物色素,養賢堂, P4, 287 ~300 (1988)
- 3) Harborne, J. B: Biochem. J. (1958)
- 4) 片山 明, 坂田佳子, 山本好和, 梅本弘俊: 第31回染色化学討論会講演要旨集, P69(1989)
- 5) ト部澄子,松山しのぶ:第33回染色化学討論会講演要旨集,P1~4(1991)