

フラボノイド系色素の繊維への染着性

—アントシアニンの場合—

ト 部 澄 子・柳 澤 美 文

(昭和62年9月30日受理)

Affinity to Fiber of Flavonoids Pigment

—Anthocyanin—

Sumiko URABE and Mifumi YANAGISAWA

(Received September 30, 1987)

I 緒 言

古代から衣類の染色に用いられていた植物染料は数多く存在したが、そのうちキノン系色素は主として樹皮、心材、根、果実などに含まれていて多用された。それは天然のキノン類では色調のちがいが明確な構造の相違にもとづき、しかも色素が比較的安定であり、染色性にも富んでいるため染料として有効であったからである¹⁾。しかし、フラボノイド系色素のアントシアニンやカロチン類は高等植物の花に存在して鮮かな色調をあらわしているが、花色の多様性がアントシアニンの微妙な構造変化や、共存する物質の相違などに基づくため、花の色素を固有の色調を変えずに取出すことが困難であり、また色素の安定性が悪いので染料などにも利用されなかった。

筆者は、球根栽培のために開花後間もなく摘花廃棄される莫大な量のチューリップの花弁の鮮麗な色彩に魅せられ、この花弁色素(フラボノイド系)の染色性を検討する実験を始めた。合成染料時代の現代でも植物染料とくにキノン系色素などの化学的解明は各種試みられているが^{2~5)}、筆者らのテーマについての参考文献は殆ど皆無で、従って独自の方法によって、生花弁、乾燥花弁、花弁色素の結晶(アントシアニン)、この結晶のアグリコン(アントシアニジン)によるそれぞれの染色性について検討を進めている。本報告は生花弁を用いた場合について記述する。

II 実験方法

1. 実験材料

1) 試布: 綿ブロード40/1, 絹羽二重(市販試験用布)

試布の精製…綿は0.015ml/lのスコアロールC-110(花王KK)ハイター7.5ml/lを含む溶液中で60分沸とう処理し、洗浄後チオ硫酸ナトリウム10g/l溶液中で30分室温で処理脱塩素した。処理後40±2℃の湯で2回洗浄し、さらに流水、蒸留水で充分洗浄、自然乾燥した。絹は過酸化水素15ml/l, スコアロールC-110 0.03ml/l, 珪酸ナトリウム2g/l, EDTA少量を溶解し、55±5℃で60分処理後、60℃の湯で2回洗浄し、さらに流水で充分水洗後、月星ハイドロ(花王KK)14g/lをとかし55±5℃で30分処理後、60±5℃の湯で充分水洗後蒸留水で洗浄し、自然乾燥した。

2) 花弁: チューリップ(学名 *Tulipa gesneriana*)
品種 クインオブザナイト(Queen of the Night)
濃赤紫色

昭和60年5月10日富山県砺波市で開花3日後に採集、しべを取除き、花弁を蒸留水で洗浄後直ちに使用した。花弁色素の主成分は図1のデルフィニジンの配糖体(アントシアニン)で花弁のpHは4.8であった。

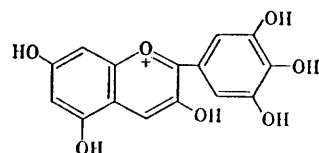


図1 delphinidin

3) 使用薬剤：くえん酸 (pH 調製用), 酢酸銅, 硫酸銅, 酢酸鉛 (媒染剤), ハイドロサルファイト, 染色堅ろう度試験用試薬

表1 実験計画

	未媒染	媒染	
	A 実験	B 実験	C 実験
実験方法	A-1:染1回 A-2:染12回	B-1:染・染・染・媒 B-2: B-1を4回, 繰返し	C-1:染6回・媒 C-2: C-1を2回, 繰返し
実験目的	染繰返しの効果の検討	染・媒染の組合せの効果の検討	

2. 実験方法

表1の計画によって行った。

1) 染色方法：新鮮な花卉200g, 蒸留水200ml, くえん酸10%溶液10ml, ハイドロサルファイト極微量 (酸化防止) をミキサーに投入し30秒～1分間粉砕し花卉溶液をつくる。この溶液をろかせずそのままビーカーに入れ, 10×10cmの大きさの試布を所定量乾燥のまま投入し, よくかきまぜてビーカーをラップで蓋をし空気との接触をなるべく避けてそのまま室温 (20±2℃) で12時間置く。染色後布上の花卉細胞かすを取除き水洗せずにそのまま自然乾燥した。この操作を表1中に「染1回」と表示した。媒染は各種媒染剤1%溶液中に (浴比30:1) 染布を投入し, 室温20±2℃, 30分浸漬し, のち充分水洗し乾燥した。表1中の「媒」はこの操作である。なお染液は pH 3.0が最適条件で予備試験でたしかめた。酢酸, 塩酸酸性でもやや同程度の染色はみられたが, 花卉成分中にくえん酸が含有される⁶⁾ため, 色素の安定性が多少良いものと考えて採用した。

2) 試験項目：K/S値…染布の分光反射率曲線を測定 (日立323型自記分光光度計使用) 規定の計算で求めた。染色堅ろう度試験…JIS-L-0844-75 (B-1法) 洗たく堅ろう度試験, JIS-L-0842-71カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験, JIS-L-0848-74 (A法) 汗に対する試験を規定に従って行った。色相の測定…三刺激値 (X.Y.Z), x y, L*a*b*ΔE, マンセル記号をSM-カラーコンピューター (スガ試験機) によって求めた。各試験布の検討は表2の計画によって行った。

表2 実験結果の検討内容

検討の内容	測定項目
(1)A実験 A-1試布とA-2試布の比較	・染色濃度(%値)
(2)B実験 B-1試布とB-2試布の比較 媒染剤(酢酸銅, 硫酸銅, 酢酸鉛)別に比較	・染色堅ろう度試験(洗たく, 汗, 耐光)
(3)C実験 C-1試布とC-2試布の比較 媒染剤(酢酸銅, 硫酸銅, 酢酸鉛)別に比較	・XYZ, xy, マンセル記号 L*a*b*ΔE
(4)未媒染布と媒染布の比較 A-2試布とB-2試布の比較 (各媒染剤別) A-2試布とC-2試布の比較 (各媒染剤別)	
(5)媒染回数の検討 B-2試布(各媒染剤別)とC-2試布(各媒染剤別)の比較	

III 実験結果と考察

1. 花卉溶液による未媒染試布

図2に染1回と染12回試布の比較を示した。12回染は1回染より濃色で, 絹は綿より濃色に染まった。また表3に示した通り染め色は青味の赤紫色であった。(中色)

2. 染3回, 媒染1回試布と染12回, 媒染4回試布の比較

図3に結果を示した。染3回媒1回試布 (aとする) のK/S値が染12回媒4回 (bとする) よりやや高い (絹は同値) が, これはa試布は肉眼判定でb試布より色相のくすみが多く, 媒染を繰返すと暗色化し濃色を示す。この色相の相違がK/S計算値の矛盾を示すものと考えた。また媒染繰返して布の風合は多少硬化した。さらに酢酸鉛媒染布の場合, 媒1回と4回の間ΔE値が少く, 媒染を繰返して濃色化する傾向は少いことが判った。媒染した試布は表3に示す通り酢酸銅, 酢酸鉛の場合は黄緑に, 硫酸銅の場合は絹, 綿ともに青色に変化した。この原因については後日報告する。

3. 染6回媒染1回試布と染12回媒染2回試布の比較

図5に結果を示した。酢酸銅媒染布 (絹) の場合は, 前項2の染3回媒染1回とこの染6回媒染2回の試布はK/S, ΔE値ともに同じ値で染は3回で同色が得られることになる。しかし, 前項2の染色方法よりも染回数

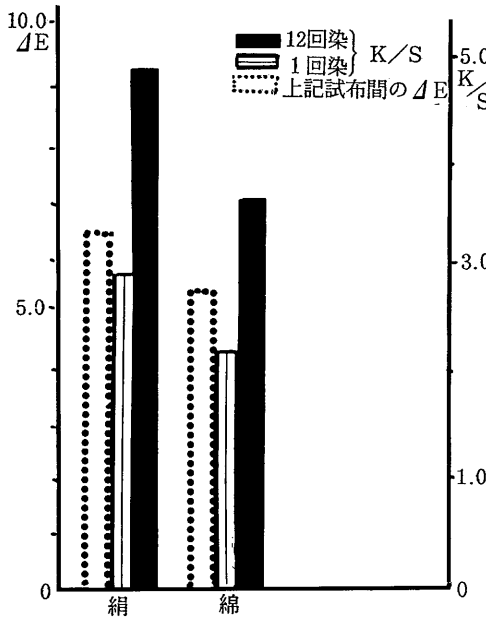


図2 未媒染試布のK/S・ΔE値

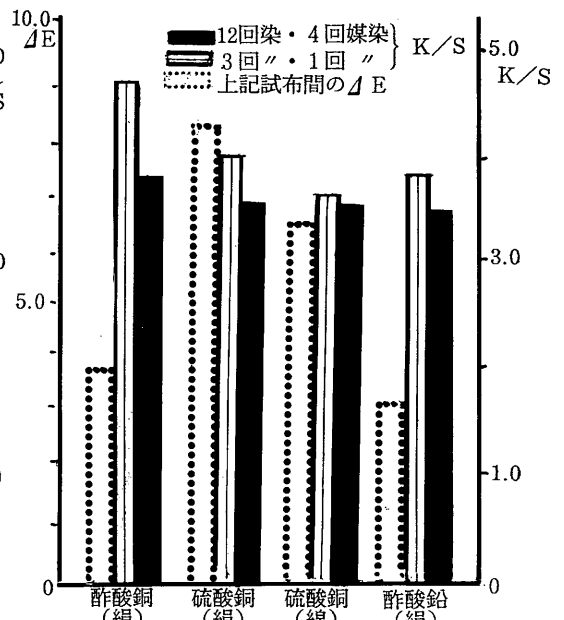


図3 染色・媒染回数の効果 (その1)

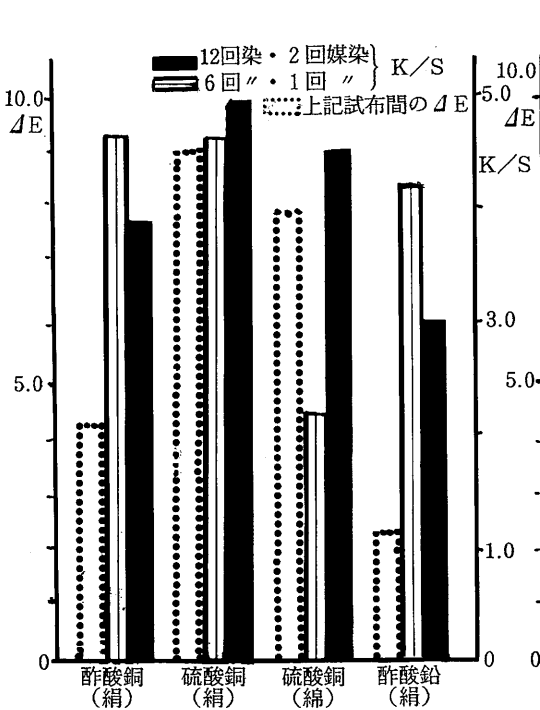


図4 染色・媒染回数の効果 (その2)

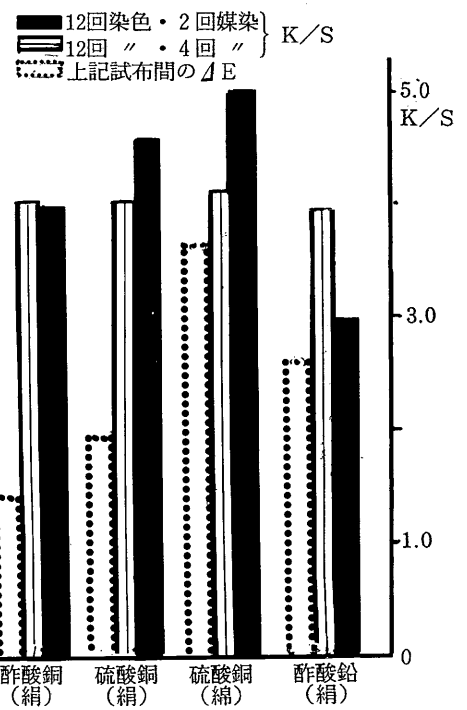


図5 媒染回数別比較

表3 染色布の色相

媒染剤	媒染回数 回	染色回数 回	試布	主波長 nm	色	マンセル記号		
						H	V	C
—	—	12	絹	504.3(補色)	赤紫	3.87 R P	3.68	4.81
—	—	12	綿	510.5(補色)	赤紫	2.84 R P	3.98	5.77
酢酸銅	4	12	絹	568.0	黄緑	5.04 G Y	3.77	2.52
硫酸銅	4	12	絹	455.8	青	5.33 B	3.91	1.38
硫酸銅	4	12	綿	475.2	青	2.30 B	4.11	4.84
酢酸鉛	4	12	絹	551.0	緑	0.42 G	3.78	2.28
酢酸銅	2	12	絹	565.8	黄緑	6.21 G Y	3.61	2.47
硫酸銅	2	12	絹	487.7	青緑	4.16 B	3.55	1.29
硫酸銅	2	12	綿	480.8	青緑	4.03 B	3.69	3.33
酢酸鉛	2	12	絹	561.2	黄緑	7.55 G Y	4.14	2.74

が多く、媒染回数が少ない方が布の風合も良好で染色効果もよいことが判った。また硫酸銅媒染の場合は絹、綿ともに染6回媒1回試布より染12回媒2回試布が濃色に染着した。とくに綿のK/Sは約2倍でΔE値も大きく染色回数は多く媒染操作はなるべく少ない方が効果が良いことが推定できた。試布の色相は前項2の染色方法の場合に類するが、肉眼判定では各試布は微妙に色相がことなっていた。さらに酢酸鉛媒染の場合は媒染効果が不良で、これは媒染剤で処理する過程で試布の付着色素が媒染液中に流出し(錯塩形成の反応が進行しにくいのか?)試布の染色色相は淡色化することが原因と考えられた。

4. 未媒染布と媒染布の色相の比較

前項2, 3にも述べた通り、本実験による試布は媒染によって予想外の色相変化を示した。その内容は表3に主波長、マンセル記号で表示した。3種の媒染剤によって発色した試布の黄緑～青緑は、植物の葉の色とほぼ同色で、古来から植物染料で緑は黄色と青色の混合で表現していたので赤色アントシアンによる染布で緑色が得られることは興味深い。

5. 媒染回数の検討

図5に結果を図示した。酢酸鉛による媒染布を除き、染回数に比べて媒染回数は少ない方が染着濃度が高い結果が得られた。綿の硫酸銅による媒染布はとくにこの状態が目立ったが、絹の場合は綿程の大きな差は見られず染色効果の良い染回数と媒染回数の組合せ方は今後も研

究の必要があると考えた。

6. 染色堅ろう度試験結果

表4に試験結果を示した。洗たく堅ろう度は未媒染布の変退色が最も不良で媒染するとやや向上し、媒染回数が増すと1級程度上昇したが全般的に劣弱であった。しかし、汚染等級は良好で絹は殆ど汚染しなかった。汗試験では酸性、アルカリ汗液ともに洗たく試験と同様に変退色は1, 2～3級で劣り汚染も洗たくの場合より不良であった。色素がとくに酸、アルカリに不安定である結果が繊維上でも見られた。耐光堅ろう度は未媒染布、酢酸鉛媒染布が劣弱で、媒染し染色回数が増すと1～2級程度向上したが、全般的に不良であった。

IV 要 約

1. クイノブザナイトの花弁中の色素はくえん酸酸性(pH3.0)の液中で、絹、綿に対して赤紫色の中色に染着することが判った。本実験は染液調整にくえん酸を用いたが、酢酸又は塩酸酸性でも染色は可能であるが、くえん酸酸性が最も染着効果は良好であった。また花弁をそのまま使う場合はなるべく新鮮であることが必要で枯れた花弁、多少でも茶褐色化したものが混入すると染布の色相は褐色化した。花弁の色そのままに繊維を染めることは出来なかった。

2. 花弁色素で染め、従来の植物染料と同様に媒染を行うと、未媒染の場合の色と補色関係にある青緑色に発色した。媒染剤は各種金属塩類で試みたが、本実験で用

表4 染色堅ろう度試験結果

数字は等級

試験区 No.	染回数 回	媒・ 染 剤	媒染回数 回	試験布	洗 た く			汗						耐 光
					変退色	汚 染		酸 性 汗 液			アルカリ性汗液			
						キヌ	メン	変退色	汚 染		変退色	汚 染		
									キヌ	メン		キヌ	メン	
1	1	—	—	絹	1	4-5	4	1-2	4	3	1-2	3-4	2-3	1
2	12	—	—	〃	1	4-5	4	1-2	3-4	2-3	1	3-4	3	1
3	1	—	—	綿	1	4-5	4	1	3-4	2-3	1	4-5	4	2
4	12	—	—	〃	1	4-5	4	1-2	3-4	1-2	1	3-4	3	1
5	3	酢Cu	1	絹	2	4-5	3-4	2-3	1-2	2-3	2-3	2	1	3
6	12	〃	4	〃	3	4-5	4	2-3	1-2	3	3-4	3	2	3
7	3	硫Cu	1	〃	2	4-5	3-4	1-2	4-5	2-3	1	2-3	2	2
8	12	〃	4	〃	3	4-5	4	1-2	2-3	2	2	3-4	2-3	3
9	3	〃	1	綿	1-2	4-5	4-5	2	4	2-3	1	4	2-3	2
10	12	〃	4	〃	2	4-5	4-5	2	4-5	2-3	1-2	4	2-3	2
11	3	酢Pb	1	絹	2	4-5	4	1	3	2	1	3-4	2-3	1
12	12	〃	4	〃	3	4-5	3-4	2	3	1-2	1	3-4	2-3	1
13	6	酢Cu	1	〃	2-3	4-5	3-4	3-4	3-4	3-4	2-3	2-3	1-2	3
14	12	〃	2	〃	2-3	4-5	3-4	3	1-2	2-3	3-4	2-3	1-2	3
15	6	硫Cu	1	〃	2-3	4-5	3-4	2	3	2	1	3-4	2-3	2
16	12	〃	2	〃	2	4-5	3-4	1-2	3-4	2-3	2	2-3	1-2	3
17	6	〃	1	綿	1-2	4-5	4-5	2	4	3	1-2	4	2-3	2
18	12	〃	2	〃	2	4-5	2-3	1-2	3-4	2-3	2-3	2-3	1-2	3
19	6	酢Pb	1	絹	2	4-5	3	1	3-4	3	1-2	2-3	2	1
20	12	〃	2	〃	1-2	4-5	3-4	1	3-4	2	1	3-4	3	1

※酢Cu：酢酸銅，硫Cu：硫酸銅，酢Pb：酢酸鉛

いた3種が染色効果が良好で同じ銅塩でも酢酸銅と硫酸銅では微妙に色相は異り、前者は緑を中心として長波長側に主波長が移動し、後者は短波長側の青緑を示した。また同じ酢酸塩でも鉛と銅では微妙に色相がことなつた。

また媒染回数が増すと染布の色相は濃色化（暗色化）し花卉溶液で同じ回数染める場合は、媒染回数は少い方が布の風合変化の影響は少く、色相は暗色化せず染色濃度もかえって良好であった。

3. 試布の染色堅ろう度は全般的に不良で、未媒染は最も悪く、媒染によってやや向上した。酢酸鉛の場合は染布の色相は美麗であったが堅ろう度は劣弱であった。

洗たく、汗の試験で変退色が著しかったのは、アントシアニンが酸、アルカリに不安定である性質がそのまま影響した。染布の耐光堅ろう度も不良であったが、アントシアニンは花卉細胞内では耐光性は優良であるが空气中にさらされると耐光性を失う、また、今回の試布は染色回数が少なかったことも堅ろう度不良の原因と思われた。

終りに本実験の試料収集には富山県花卉球根農協の樋掛部長に多大なご配慮とご協力を頂き、研究を進めるに当って東京学芸大学生物学教室の武田幸作教授にご指導ご助言を賜り、ここに深く感謝致します。また実験遂行に多くのご協力を下さった勝田美和子、田村淳子、中島文子さんに深謝致します。

参考文献

- 1) 林孝三：植物色素，養賢堂(東京)p. 276 (1982)
- 2) 山本晃久：染色工業，22, 127 (1974)
- 3) 山本晃久：染色工業，24, 167 (1976)
- 4) 片山明ら：染色工業，35, 1 (1987)
- 5) 柏木希介・山崎青樹：古文化財の科学，27, 54～65 (1982)
- 6) 安田齋：花色の生理・生化学，内田老鶴圃(東京) p. 9, 44 (1980)
- 7) 日本学術振興会編：染色事典，朝倉書店(東京) p. 96 (1982)