

ビワ葉抽出液による羊毛布の媒染について Mordant Dyeing of Wool with *Eriobotrya japonica* Extract

指田 美和, 駒城 素子
Miwa SASHIDA and Motoko KOMAKI
(お茶の水女子大学ライフサイエンス)

1. はじめに

W.H.Perkin により, 1856 年に合成染料 (Mauve) が世に出て以来, 原料供給の安定性, 抽出技術等染料色素の調製法, 染色の簡便性の問題などから, 天然染料はほとんど衰退し, 現在では工芸染色分野においてのみ利用されている. 合成染料はその染色性などにより部属別に分類され, 染色堅牢度, 鮮明色, 色相範囲の拡大などが追求されてきた. 一方, 合成染料の中には染色工場の排水を経て下水処理過程で, 変異原性アミンに変わる物質¹⁾など, 安全性, 環境適性などで問題となる化合物が指摘され始めた. ドイツではすでにいくつか, アミン法により規制し始めている. そこで, 20 世紀末の現在, 天然物由来の植物色素に再び着目することは生活の見直しの一助となると考え, 我々の身近に生息し, 薬効も近年認められてきた植物のうち, ビワ葉を中心に, その色素の抽出と染色性について記した.

2. 植物染料と媒染

藍を除き, 植物染料は, 一般に繊維に対する親和性が強くないため, 耐洗濯などの堅牢度が低い. そこで染色に際し, 植物の灰汁などいろいろな媒染剤を用いる. 媒染剤とは, 繊維と染料との間の媒介として, 色素を繊維に吸着させる働きを持つ物質である. この処理により吸着性と同時に一般に発色を促し, かつ, 耐光堅牢度等が良好になる.

媒染剤として, 古くは椿やひさかきの木灰から得た灰汁を利用した. これらには微量のアルミニウムなどの金属が含まれており, 色素と金属錯体を形成することによって水に不溶の染料が生成する. この原理は近年合成染料の中の媒染染料に引き継がれ, 現時点では, 酸性媒染染料に活かされている. 一方, 植物染色では, カリミョウバン, 塩化第一スズ, 硫酸銅, 硫酸第一鉄, 重クロム酸カリウムなどの金属塩類や, タンニン酸, 酢酸などが媒染剤として利用されている. これらが染料と結合して有色不溶性化合物を生成する.

3. ビワ葉からの色素抽出

3.1 試料

ビワ葉は, お茶の水女子大学構内に生息するビワの木より採集し, 水洗いしたものをそのまま小さく刻ん

で用いた.

3.2 色素成分の抽出・分離

ビワ葉 300g を 70% エタノール水溶液 3000mL に入れ, 60℃ で 2 時間抽出した. その抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮し, ガラスカラムに充填したダイアイオン HP-20 (三菱化学) に含ませ, 溶媒を水, 30%, 50% メタノール水溶液, メタノール, エタノール, 酢酸エチルの順に流し, 分画した.

3.3 フラボノイド, タンニンの検出・同定

得られた画分ごとに少量を 2 つの小サンプル瓶に取り, 一方にはフラボノイドの検出のためのマグネシウム粉末と塩酸を, 他方にはタンニンの検出のための塩化第二鉄を少量それぞれ加え, 呈色反応をみた. このとき, 呈色を比較するため, フラボノイドの標準物質としてルチンを, タンニンの標準物質としてアセンヤクも同様に行った. 各画分ごとのフラボノイド, タンニン検出の呈色反応の結果を表 1 に示す. 30%, 50% メタノール画分には, フラボノイド, タンニンともに含まれていることが確認できた.

表 1 ビワ葉抽出液の各画分の呈色反応結果

画分	呈色	
	塩酸, Mg粉末	塩化第二鉄
水	なし	なし
30% メタノール	赤紫～赤	暗青色
50% メタノール	赤紫	暗青色
メタノール	赤紫～赤茶	なし
エタノール	なし	なし
ルチン(STD)	赤紫	-
アセンヤク(STD)	-	暗青色

検出された画分を薄層クロマトグラフィーにより, 成分の同定を行った. 標準物質としては, クロロゲン酸, (+)-カテキン, (+)(-)-カテキン混合, ヒスピリジン, ルチン等のフラボノイド, タンニンを選んだ. 展開溶媒は, 酢酸エチル:ギ酸:無水酢酸:水=100:11:11:26, クロロホルム:アセトン:ギ酸=75:16.5:8.5 である. 検出は, 紫外光 350nm, 10% 硫酸, 1% 塩化第二鉄で行った. 試料, 標準物質ともにスポットまでの距離より, R_f 値を算出し, それの一致をもって, 同定した.

その結果, 展開溶媒酢酸エチル:ギ酸:無水酢酸:水=100:11:11:26 で, 各画分のスポットの 1 つと,

標準物質のクロロゲン酸のスポットの R_f 値が一致した ($R_f=0.58$)。スポットの大きさは、30%メタノール画分の方が大きかった。また、クロロホルム：アセトン：ギ酸=75:16.5:8.5, 標準物質を(+)カテキン、(+X-)カテキンで展開したところ、 R_f 値が 0.15 で、一致したが、スポットが極小さいこと、 R_f 値が低いことなどから、展開溶媒を変えて、さらに調べる必要がある。30%, 50%メタノール画分画方とも、スポットの前後がテーリングしており、タンニンが縮合して、重合体になっていると考えられ (図 1)、それらはカテキンの重合体であるプロシアニジンであるという報告もある²⁾。

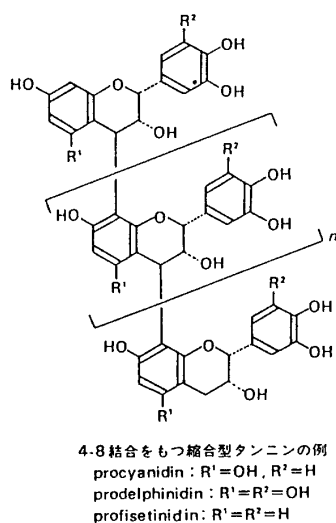


図1 縮合型タンニンの例³⁾

4. ビワ葉抽出色素による染色

ビワ葉抽出液による染色を行った。染色に先立ち、抽出色素の保存安定性、媒染剤との関係を調べた。

4.1 抽出色素の安定性

色素成分の分析の際は、70%エタノールでビワ葉を抽出したが、これは色素分析実験で、濃縮する過程で溶媒を速く飛ばすためであり、実際の染色用抽出液は水を使用した。抽出液は、一晩置いてから、染色に用いた。これは、抽出液が時間とともに深色化していくためである。

図 2 は、ビワ葉抽出液を室温で 24 時間保存した場合の 280, 320, 400nm における吸光度の経時変化を示す。400nm の吸収が時間とともに増加し、発色していることがわかる。これは、抽出液が酸化されたためであると考えた。

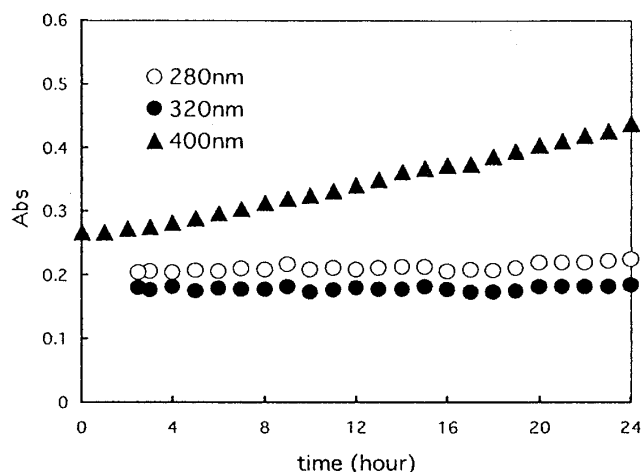


図2 ビワ葉抽出液の各波長における吸光度の経時変化

4.2 抽出色素と媒染剤との関係

実際の染色においては、媒染剤は堅牢度を向上させるだけでなく、染色布の色相にも影響を与える。

図 3 は、ビワ葉抽出液 10ml と、それに、3.3%カリミョウバン $KAl(SO_4)_2$ 水溶液、あるいは、3.3%硫酸銅 $CuSO_4$ 水溶液をそれぞれ 2ml 加えたものを、80°Cで 1 時間熱したものの可視吸収スペクトルである。ビワ葉抽出液の吸収スペクトルにおよぼす金属イオンの影響を示している。ただし、紫外領域の測定においては、抽出液を 50 倍希釈したものを測定した。いずれも金属イオンの存在で可視短波長側の吸収が増大し、より黄色みが強まることが判明した。

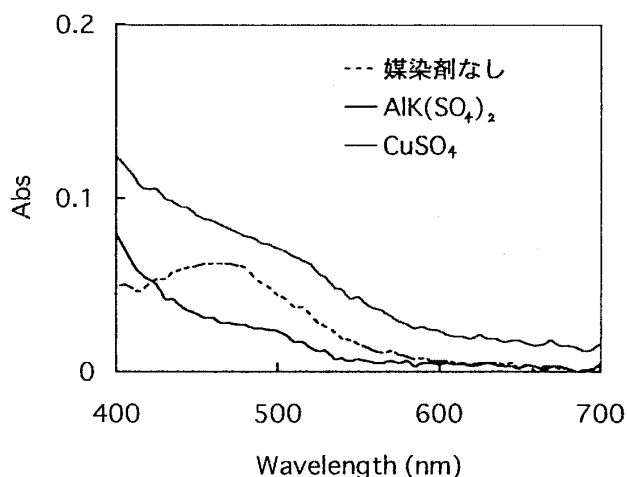


図3 ビワ葉抽出液の吸収スペクトルにおよぼす金属イオンの影響

4.3 抽出色素による染色

染色条件は表 2 に示す。以後、カリミョウバン水溶液での媒染をアルミ媒染、硫酸銅水溶液での媒染を銅媒染と称する。

表2 ビワ葉抽出液の染色条件

染色条件	
布	羊毛モスリン2g
媒染剤	カリヨウバンまたは硫酸銅水溶液10%owf
染色液	ビワ葉：水=1：20で、1時間抽出
浴比	1:30
温度、時間	80℃、1時間
振盪回数	70rpm
染色手順	媒染1時間→水洗い→染色1時間→水洗い→乾燥

染色布の反射スペクトルを図4に示す。

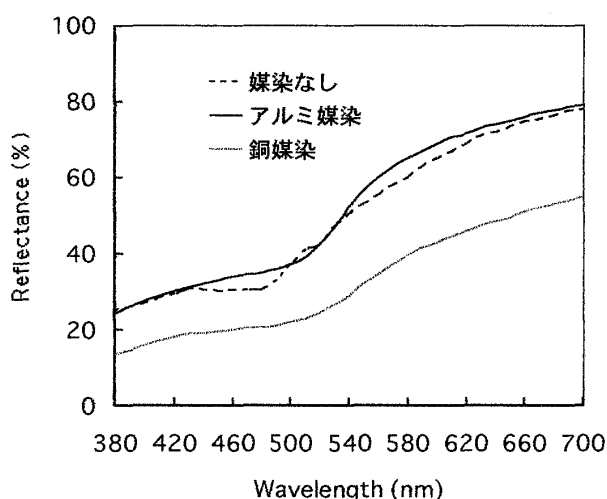


図4 ビワ葉抽出液による染色布の反射スペクトル

未媒染染色布とアルミ媒染染色布は、500nm 付近でスペクトルが交差しているが、色相に大きな違いはないことがわかる。銅媒染染色布は、他の2つと色相はあまり変化していないが、その濃度が大きく異なる。これは、色素が布に吸着する際、銅イオンが色素成分の発色、酸化を促進する、あるいは、布への吸着を促進するためであると考えられる。そこで、媒染剤による染色性、発色性の効果を染色布の色測定によって調べた。

表3 ビワ葉抽出液の染色布の測色結果

	未媒染	アルミ媒染	銅媒染
L	6958	71.34	50.99
a	13.36	15.56	21.46
b	19.12	23.46	15.46

各パラメーターの算出方法は次式で表される。

$$L = 10Y^{1/2}$$

$$a = 17.5(1.02X - Y)/Y^{1/2}$$

$$b = 7.0(Y - 0.847Z)/Y^{1/2}$$

X, Y, Z は CIE の三刺激値である。L は明度、a、b はそれぞれ赤—緑色み、青—黄色みを表す。表3に、染色布の測色の結果を示す。

次に媒染の効果を色差で比較してみる。ハンターによる色差 ΔE は、次式のように表される⁴⁾。

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

ΔL は明度差を表し、 Δa は、正ならば赤みを、負ならば緑みを帯びたことを表す。同様に Δb が正ならば黄みを、負ならば青みを帯びたことを表す。

媒染剤による色差と色差パラメーターにおよぼす影響を図5に示す。ここで、未媒染染色布を標準とし、その差を測定した。

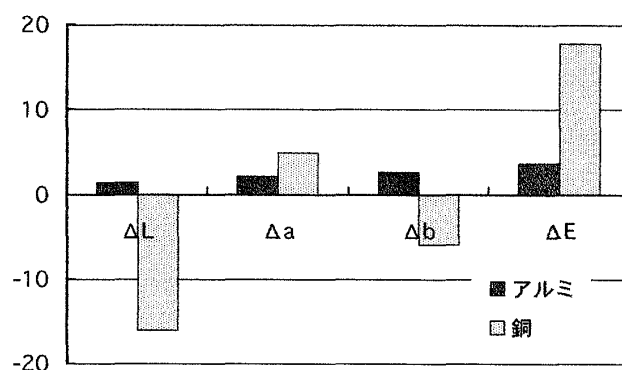


図5 ビワ葉抽出液による媒染染色布の未媒染布との色差

以上の結果から、媒染の効果は銅媒染で著しく大きいことが、 ΔE の値からわかる。アルミ媒染染色により、明度はあまり変わらないが、赤み、黄色みが幾分強まる。銅媒染染色では、明度は小さくなり、赤みと青みが増加する。銅媒染のみの処理布は薄い緑色をしているが、染色すると、緑みより、青みが強くなる。また、アルミ媒染染色よりも赤みを帯びるのは、銅イオンが色素成分と結合して発色を強めるか、また、より吸着を促進することを示唆している。これらのことは、色素溶液と金属イオンとの関係に類似している。

ビワ葉に含まれる色素は、カテキンの縮合体と考えられ、その水酸基の残基を配位基として金属と配位し、カテキン金属錯体を形成すると思われる。例として、カテキンの鉄(III)媒染による暗紫褐色染色の反応機構を示す(スキーム1)⁵⁾。

5. おわりに

媒染は手間がかかるので、1925年、Ciba社によって、染料1分子に金属1原子を配位させた

1:1型金属錯塩酸性染料が開発された。この染色者は堅牢度が優れていたが、均染を得るために染浴を

強酸性 (pH1~2) にしなければならず、繊維を損傷させるなどの問題があり、今では、特定品目にもみ使用されているにすぎない。その後、1948 年以降、染料 2 分子に対して金属原子 1 原子を配位結合させた 1:2 型金属錯塩酸性染料が各社で開発された。優れた染色性、堅牢度を有するため、現在でも金属錯塩酸性染料の主流であり、幅広く利用されている。

現在、染料はほとんど媒染の必要のない合成染料に置き換わっているのに、媒染を必要とする天然染料は限られたところでしか利用されていない。しかし、最近のエコブームで、植物染色、つまり、草木染めが見直されている。草木の色素は金属塩と複合させることにより、実際の生活に耐えうる染料となるのである。

謝辞

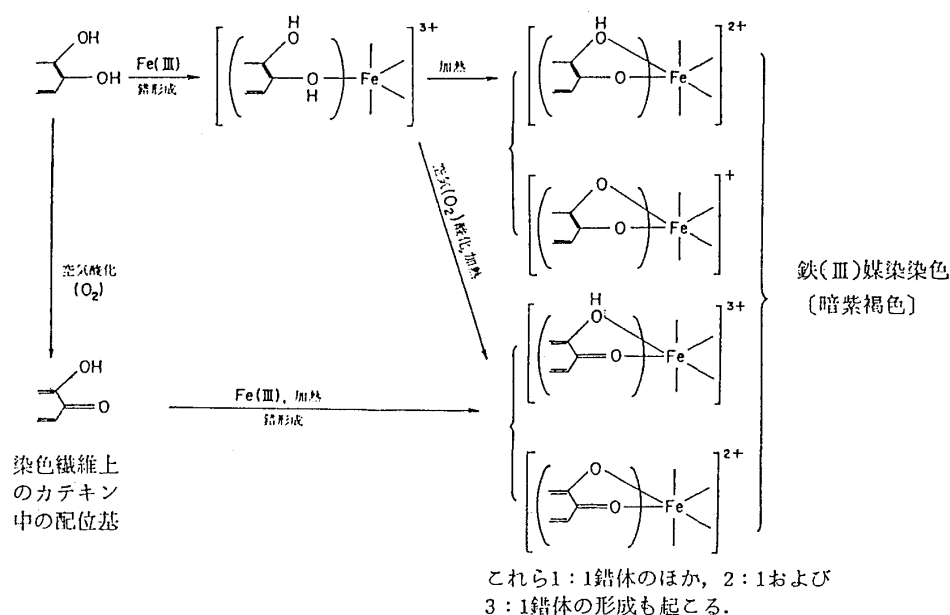
ビワ葉の色素抽出および分析、薄層クロマトグラフィの御指導を賜りました、東京薬科大学薬学部、薬用植物学教室の方々に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 多田敦子 お茶の水女子大学博士学位論文 (1999)
- 2) T.Yoshida *et al*, *Chem. Pharm. Bull.* **48**(5), 687-693 (2000)
- 3) 三橋博、田中治、野副重男、永井正博編『Integrated Essentials 天然物化学』南江堂 (1985)
- 4) 日本色彩学会『新編色彩科学ハンドブック (第 2 版)』東京大学出版会 (1998)
- 5) 山本晃久 染色工業 **22**(3) (1974)

参考文献

- 安部田貞治、今田邦彦『解説染料化学』色染社 (1989)
日本学術振興会繊維・高分子機能加工第 120 委員会編『染色加工の辞典』朝倉書店 (1999)
日本学術振興会染色加工大 120 委員会編『染色辞典』朝倉書店 (1982)



スキーム 1 カテキンの鉄(III)媒染による暗紫褐色染色の反応機構⁵⁾