

## ■研究題目

## 天然染料による染色性に関する研究

—葛による緑色染め—

氏名 : 古濱裕樹

学籍番号 : 9733011

指導教員 : 道明美保子

## ■研究の目的・意義

19世紀後半から20世紀にかけて、近代化学の発展により繊維加工業界に多種多様な合成染料が次々と出現した。合成染料はその優れた発色性、堅ろう性から、それまで永きにわたって用いられてきた天然染料を衣料品の世界から駆逐してしまうことになった。その後はまさに合成染料万能の時代であり、天然染料は専ら一部の工芸染色においてのみ用いられていた。しかし近年、とりわけ我が国においては、物質的な面で生活が豊かになると共に人々は更なる豊かさを求めるようになってきた。生活環境における天然物志向や合成化学品による環境汚染防止への配慮といった考えも出現している。そういった中、草木染めという名の下において天然染料に対する様々な情報が出現し、また各方面で趣味としての草木染めが行われるようになった。

その天然染料は長い歴史を持ちながらも20世紀半ばのごく最近まで、繊維を直接緑に染める単一の天然染料は無いとされてきた<sup>1)</sup>。実際天然染料で緑色に染めるには青と黄の重ね染め(例えば藍と黄檗、藍と刈安など<sup>2)</sup>)が行われてきたのである。

そもそも植物の緑というものはクロロフィル色素によるものである。クロロフィルは他の天然色素に比べ、複雑で大きな構造をもった色素である<sup>3)</sup>。そのクロロフィルは通常の中性域の水では抽出することはできない。水で抽出するためにはアルカリ下でクロロフィルを水溶性のクロロフィリンに変化させる必要がある。また、抽出されたクロロフィリンもそのままでは紫外線や熱により簡単に分解されてしまう<sup>4)</sup>。最近

まで繊維の染色にクロロフィルが用いられなかったのは、そういったクロロフィルの使いづらい面が影響していたのかもしれない。

それでも、山崎青樹氏が一般向けに緑葉、若葉による緑色染色法<sup>5)</sup>を説き施してから、近年各地でクロロフィル色素による緑色染色が行われるようになった。ただ、まだこの染色法については文献が少なく、また文献<sup>3)6)7)</sup>によって記述がばらついていることもあり、真相については分からないことが多い。

ここで用いる葛という植物は日本を始めとするアジア原産の植物であり、古くから秋の七草の一つとして数えられてきた。染料としての葛は、緑色染料ではなく黄色染料として古くから知られていた<sup>8)</sup>。

本研究では各種記述によってばらつきのある葛による緑色染めについての曖昧な部分(①染料最適採取時期の違い ②染色 pHの違い ③染料抽出 pH11である必要性 ④抽出回数及び染色法の違い ⑤クズ必要生葉量の違い ⑥堅ろう度についての認識の違い ⑦染色、媒染、染色を繰り返す中媒染法<sup>5)</sup>の真意)を解き明かすことを目的とした。また、堅ろう性について検討することにより、緑色染めの実用的な利用法についても考察した。

## ■研究の方法

## 1. 試料

本研究では絹と綿の試料を用いた。いずれの試料も中尾フィルター製染色試験布で、非イオン界面活性剤ノイゲンHC(1g/l)中80℃で30分精練処理後、十分にイオン交換蒸留水で

水洗した。その後、定温乾燥機（iuchi 製 D0-450F）中で乾燥させた後アイロンでしわを伸ばした。それぞれの試料はデシケーターに保管し、実験に用いた。

予備実験の結果そのままでは著しく染色性の悪かった綿についてはカチオン化処理を施してから実験に用いた。カチオン化処理は精練乾燥後の綿を用意し浴比 1:50 の蒸留水にカチオン界面活性剤（KLC-1 液 田中直製）（10ml/l）と水酸化ナトリウム（3g/l）を加え 80℃で 30 分処理後、イオン交換蒸留水で水洗し、酸処理として酢酸（5ml/l）中で 5 分間もみ洗いし、再び十分にイオン交換蒸留水で水洗した。その後、乾燥させたあとアイロンでしわを伸ばし、それをデシケーターに保管したものを使用した。

## 2. 染料

滋賀県立大学北仮設駐車場周辺地域で繁茂する葛葉を偏りの無いよう、できる限り広い範囲のサンプルから集めた。それを 1~2 cm ほどに切断し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  により pH11 に調整した 10 倍量の緩衝溶液で、還流下にて 20 分間（実験によっては 15 分）抽出したものを 1 回目抽出液とし、これを同様 6 回目まで繰り返し、それぞれを染液とした。

### ■研究の内容および結果と考察

#### 1. 吸収スペクトルとその抽出回数による変化

クズは 401nm と 501nm および 640nm に吸収の山を持っていることがわかった。また人間の目では感じることでできない領域である紫外部の 266nm にも吸収の山を持っていた。次にその抽出回数による変化であるが、401nm の山は抽出回数を重ねるにつれ小さくなっていくことがわかった。また 640nm の山は 2 回目、3 回目抽出液が最も高く、1 回目抽出液が最も低いという結果になった。クロロフィル色素の最大吸収波長は 430nm と 660nm 付近であり<sup>9)</sup>、この結果からクロロフィル色素が 1 回目 15 分の抽出では染液中にわずかにしか出てこず、その後の 2 回目以降の抽出時に染液中に出てくるということがわかった。また、抽出回数が増すと従って 640nm

付近における吸収スペクトルの山が 1 回目を除きわずかに長波長側（639nm~653nm）にずれることがわかった。つまり抽出回数が増すと従って抽出液の緑味が増すと考えられる。

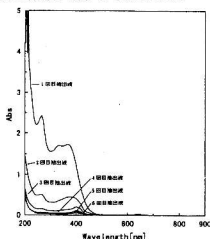


図1 クズの吸収スペクトル

#### 2. pH11 抽出染液の pH による吸収スペクトル

各 pH の 3 回目抽出液の吸収スペクトル曲線を図 2 に示した。これによると 401nm と 640nm の吸収の山はいずれの抽出回数による抽出液においても抽出液 pH を酸性域に近づけていくにつれ小さくなり、また吸収スペクトル曲線が変わっていた。640nm 付近の山は無調整と比較し、pH11 ではほとんど変化が見られず、pH9、pH7 とその山の高さを徐々に低くし、pH5、pH3 ではこの山の急激に低くなり、またそのピークも短波長側へと移動している。これにより、植物から抽出した色素の本来の緑色で染色を行いたいときにはアルカリ域で行うことが望ましいことがわかった。

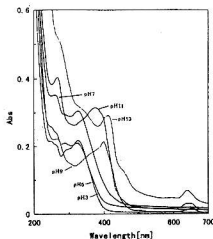


図2 各 pH における吸収スペクトル曲線の変化

### 3. pH11 抽出染液 pH が絹の染色性に与える影響

図 3 より絹に対する染色性は中性域から弱酸性域付近にかけて良いことが分かった。酸性域 (pH3) になるとクズ染液が変化することから絹への染色性が低下したものと考えられる。

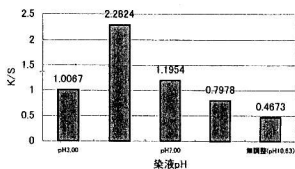


図 3 染液の pH が絹の染色性に与える影響

図 4 ではクズ染液が pH9 および pH5 のときに最も緑味がかった色を示した。また pH5 は pH9 よりも明度が高かった。pH7 および pH 無調整ではこれよりも青緑がかった緑となった。また、pH7 は pH 無調整よりも明度が高かった。一方、pH3 はやや黄味がかった緑となった。これらから明度の高い緑を得るためには pH5 での染色が最も良いことがわかった。

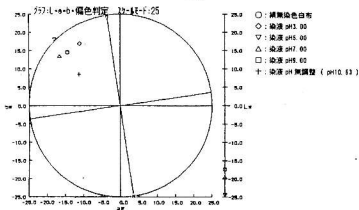


図 4 各 pH における染色布の L\*a\*b\*値の変化

### 4. 各抽出 pH による染液吸収スペクトルの変化

各 pH 抽出の 3 回目抽出液の吸収スペクトル曲線を図 5 に示した。これによると、pH9、11、13 では確認することのできる 400nm 及び 640nm 付近の山は pH3、5、7 による抽出では確認できなかった。これはアルカリ抽出でないクロロフィルが染液中に溶出しにくいことを示している。

また 3 回目抽出液の 640nm 付近における山の高さは pH13 抽出が、400nm 付近における山の高さは pH11 抽出が最も高いことが分かった。

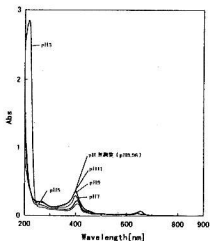


図 5 各抽出 pH における吸収スペクトルの変化

5. 染液抽出 pH による絹に対する染色性の変化  
抽出 pH9、11、13 において染色 pH7 にした場合の絹およびカチオン化処理絹への染色性を調べた。絹に対する染色では 1 回目、2 回目抽出を除き、pH13 抽出が最も大きい染色性をみせた。pH11 と pH9 抽出では染色性に大きな差は見られなかった。カチオン化処理絹に対する染色は、5 回目抽出までは pH13 抽出が最も大きい染色性を示した。最も染色性の悪かったものは pH9 抽出であるが、6 回目抽出に関しては、pH13 抽出の染色性が pH9 抽出の染色性を下回っていた。pH13 抽出では 5 回目抽出液までにクロロフィルが溶出され尽くしているためだろうと思われる。

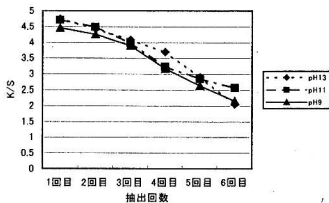


図 6 pH9、11、13 抽出による抽出回数ごとのカチオン化処理絹に対する染色性の変化

6. 絹布に対する染色における各種媒染剤の影響

絹末染色白布を基準に見た  $L^*a^*b$  値をみると銅媒染は明度の高い緑色となった。無媒染は黄緑色であり、クロム媒染、アルミニウム媒染、鉄媒染では黄色みが強くなった。錳媒染が最も無媒染に近かった。

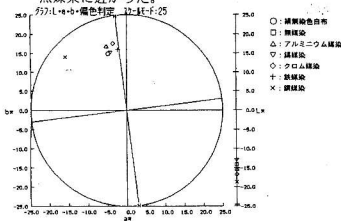


図7 絹布への染色における各種媒染剤の影響

また他の実験で硫酸銅と酢酸銅の媒染を比較すると硫酸銅媒染がやや青緑がかったことがわかった。酢酸銅はわずかに黄緑がかった緑である。明度が高いのは硫酸銅の方である。また媒染剤濃度は 1g/l で十分であるということがわかった。

7. 絹布およびカチオン化処理綿染色布の耐光および洗濯堅ろう度

耐光堅ろう度については銅媒染において比較的良好な結果が得られた。とりわけ、絹に関しては変退色が4級と十分実用に耐えるものであった。これはMg-クロロフィルがCu-クロロフィルに変化したことによるためであると思われる。しかし、アルミニウム媒染と無媒染において堅ろう度は非常に悪いものであった。クロロフィルの場合、アルミニウムで媒染することによって耐光堅ろう度を向上させるという効果は見られないことがわかった。

洗濯堅ろう度についてであるが、試験布に染色後、ソーピングを行ったため、概ね良い結果が得られた。しかし、耐光堅ろう度とは異なり、銅媒染が良い堅ろう性を得たとは言えない。これは、Cu-クロロフィルは紫外線に対しては強いが、繊維との吸着の強さはMg-クロロフィ

ルと何ら変わりがないということであろう。

表1 堅ろう度測定試験結果

染材	繊維名	媒染	堅ろう度試験結果			
			耐光		洗濯	
			耐光	変退	変退 汚染	
クズ	綿	無	4級以下	2	5	全5
		Al		1-2	5	全5
		Cu		3	5	全5
	絹	無		1	5	全5
		Al		1-2	5	全5
		Cu		4	5	全5

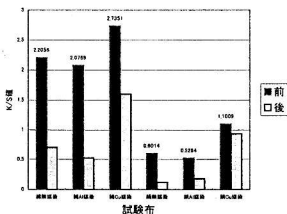


図8 耐光堅ろう度試験前後のK/S値の変化

■引用文献

- 1) 山崎青樹「母と子の草木染めノート」美術出版社(1991) p.95
- 2) 長屋圭子「植物型に見られる緑色染料の鑑別」滋賀県立大学生活デザインコース1999年度卒業研究発表集(2000) p.29~32
- 3) 「月刊染色α No.164-1」高橋誠一郎の染色技法アイデア講座」染織と生活社(1994) p.64~67
- 4) 谷村顯雄他編「天然染料着色ハンドブック」光琳(1979) p.405~412
- 5) 山崎青樹「絞草草木染染料植物図鑑」美術出版社(1996)
- 6) 山崎青樹「絞草草木染染料植物図鑑」美術出版社(1987) p.80, 81
- 7) 山本勲博「種々の植物による緑色染め-大阪と科学教育10」大阪府教育センター(1996) p.33~36
- 8) 大場幸三「草木染野帖」求龍堂(1983) p.112~115
- 9) 林孝三「増訂植物色素-実験・研究への手引き-」養賢堂(1980) p.463