

# ポピーの花弁から得たアントシアニン系色素による絹布の染色 —抽出方法および前処理の影響—

道明美保子<sup>1)</sup>・雲出 二緒<sup>1)</sup>・清水 慶昭<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>滋賀県立大学人間文化学部

<sup>2)</sup>滋賀県立大学工学部

(2006年9月29日受付; 2007年2月14日受理)

MIIHOKO DOUMYUU, MIO KUMODE, and YOSHIAKI SHIMIZU: Dyeing of silk with anthocyanin dye obtained from petal of Poppy —Influences of extraction methods and pretreatments—

ポピーの花弁の色素の絹への有効な染色方法を検討した。発酵抽出法により色素が十分に抽出され、保存においても安定であった。短時間の抽出においては、酸性抽出が有効であった。また、アントシアニンはpHの影響を受けやすく、pHが低いほど赤味の強い染色物を得られ、高くなると色素が分解された。酸による赤味の染色を利用するならば、発酵抽出液をpH2程度に調節した染液での染色が適していた。絹布のアニオニ化前処理により、花の色に極めて近い赤色の染色物を得ることができ、また、堅ろう度も向上した。

キーワード: ポピー、アントシアニン、アントシアニン、染色、発酵抽出、アニオニ化前処理

古代から鮮麗な花の色を衣服に染めつける試みが多くなされてきた。フラボノイド系色素のアントシアニンやカロチノイド類は高等植物の花に存在して鮮や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り出すことが困難であると言われてきた。アントシアニンによる有効な染色法を見いだす試みがなされ、その成果が報告されている(ト部・柳澤, 1988; ト部ら, 1992; 木村ら, 1990)。しかし、それらの報告中のアントシアニン染色は赤色を染めるものではない。これらに対し、アントシアニンによる赤色染色を実現するための試みが報告されている(小林・山内, 1998; 山本ら, 2002)。

鮮やかな色を出す花弁を用いた染色は、花弁の収穫の安定性および収穫後の色素の安定性が悪く、色素がアルカリ性水溶液や熱の影響を受けやすいため不安定であるため、花の収穫時期が遅むと花弁は廃棄され、染料として積極的には用いられなかった。そこで本研究では、廃棄される花弁の活用方法の一つとして、花弁の色素を用いる絹の有効な染色方法を見出すことを目的とし検討を行った。

## 材料と方法

色素の花弁を用いて、絹を適切に染色するための方法を見出すため、染着性や堅ろう性に与える影響をいろいろな条件(花弁の色素の抽出方法、染浴pH、花弁の冷凍保存および絹布の前処理)を変化させて検討した。

## 材料

色材として、アイスランドポピー(学名: *Papaver nudicaule*, 和名: シベリアヒナゲシ)の花弁と、比較のために、カチオン性色素のキハダ(学名: *Phellodendron amurense*, 別名: 黄柏)を用いた。ポピーの花弁は採取後冷凍保存し実験に用いた。またキハダは、市販品(田中直染料店)の樹皮をサンプルミル(協立理工株式会社製 SE-M2型)で粉碎した後、1 mmメッシュのふるいにかけた。得られた粉末を20倍量の蒸留水中に入れ、遠心下のものと加熱し、1時間抽出した。その後、2号ガラスフィルターを用い、吸引ろ過した。ろ液を凍結乾燥機(CEYELA製 FD-1)で凍結乾燥して得た粉末を実験に用いた。試験布としては中尾フィルター製染色試験布、約14日付羽二重を用いた。試験布をノイゲンIC(3 g/l)中、浴比1:50, 80°Cで30分処理後、蒸留水で十分に水洗いし、自然乾燥させ実験に用いた。

<sup>1)</sup>〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500  
滋賀県立大学人間文化学部

<sup>2)</sup>〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500  
滋賀県立大学工学部

## 1. 発酵による色素の抽出（中川, 2002）

花弁をステンレス製のボールに入れ、そこへ花弁の重量の8倍量の蒸留水を加え、空気につれないようにラップでふたをし、常温（約23～28°C）で1～9時間浸漬した。このように浸漬した液をそれぞれ煮沸後、ポリエチレンテル布でろ過し、冷蔵庫（8°C）で保管した。

## 2. 酸性溶液による色素の抽出

酸性溶液として、酢酸水溶液（pH 2.7）、クエン酸水溶液（pH 2.1）および塩酸（pH 0.8）を使用した。すべて3.5%水溶液として実験に用いた。花弁の重量の20倍量の酸性溶液に常温で24時間浸漬した。その後、ポリエチレンテル布でろ過し、冷蔵庫で保管した。

## 3. 色素の分離・同定

色素の分離および同定は、ベーパークロマトグラフィー法（林孝三編, 1991）によって行った。すなわち、花弁を1.1の方法で抽出して得た液を、濾紙（東洋漉紙No.51）にスポットし、ブタノール：酢酸：水（4:1:5）の上層を展開剤に用いて展開し、溶質の移動率RF値を測定した。

## 染色方法

### 前処理

試験布を次の通りの方法で前処理した。

#### 1. タンニン酸処理（小林・山内, 1998）

試験布を、タンニン酸0.5%水溶液中に入れ、浴比1:50、60°C～70°C、30分加熱処理後、蒸留水にさっとくぐらせ吊るし干した。

#### 2. タンニン酸処理後さらに吐酒石処理（小林・山内, 1998）

試験布を、タンニン酸処理したあと、水洗せずに直ちに吐酒石水溶液（0.5%, 2%）に浸漬し、常温で20分処理後蒸留水で洗い、出るし干した。

#### 3. アニオニ化処理（山木ら, 2002）

アニオニ化剤にはサンドスペースS・リキッド（サンド社）を用いた。アニオニ化剤20%水溶液を用い、浴比1:30、70°Cで30分間試料を浸漬した。その後、25%炭酸カリウム水溶液を試料の24倍量加え、温度を80°Cに上げさらに30分処理した。処理後、4%酢酸水溶液中に12時間浸漬し、蒸留水で十分に洗い、吊るし下した。

## 染浴pHの影響

発酵による色素の抽出で得た染液を、pH 1, 2, 3, 4, 6, 8に調整、浴比1:20、常温で24時間絹布を染色した。pHの調整はWalpoleの0.1 M一級衡溶波を用いた。

### 前処理の影響

発酵による色素の抽出および酸性溶液で抽出して得た染液と、発酵抽出液をpH 12に調整した染液を用い、浴比1:20、常温で24時間、異なる方法で前処理した絹布をそれぞれ染色した。

### 抽出液の放置時間の影響

抽出してから2ヶ月間冷蔵庫で保管し、その染液の吸

収スペクトルを紫外可視分光光度計で測定した。

### 冷凍保存の影響

採取した花びらをビニール袋に入れ、密封して冷凍庫に保管した。4ヶ月保管した花びらを発酵による方法および3.5%塩酸水溶液（pH 0.8）を用いて酸性溶液による方法で抽出した。各種抽出液を用い、浴比1:20、常温で24時間絹布を染色した。

### キハダによる染色

絹布とアニオニ化した絹布を用い、浴比1:150、染料濃度3% o.w.f.、80°Cで1時間染色した。

## 堅ろう度、K/S値及び $a^* b^*$ 値の測定

耐光堅ろう度と洗濯堅ろう度を測定した。比較のため、カチオン性の天然染料キハダによる染物についても堅ろう度を測定した。

### 1. 耐光堅ろう度の測定

耐光堅ろう度の測定は、カーボンアーカー灯光法（JIS L-0842）で行った。

試料をブルースケールAと共に密閉式の紫外線オートフェードメーター（スガ試験機株式会社製 FAL-AU型）を用い、紫外線を10時間照射した。その後、グレースケールで試験前後の試料の変色を判定した。

### 2. 洗濯堅ろう度の測定（矢部・林, 1994）

洗濯堅ろう度の測定は、JIS L-844のA・2号に基づいて行った。洗剤は、中性洗剤（花王株式会社製 エマール）を用いた。

### 3. K/S値

多光源分光測色計（スガ試験機株式会社製 MCS-IS-2DH）を用い、反射率を測定した。

得られた分光データをもとにK/S値を求めた。K/S値は(1)式から求めた。

$$K/S = (1 - R_{\lambda})^2 / 2R_{\lambda} - (1 - r_{\lambda})^2 / r_{\lambda} \quad (1) \text{式}$$

$R_{\lambda}$ : 波長 $\lambda$ における染色布の反射率/100。 $r_{\lambda}$ : 波長 $\lambda$ における未染色布の反射率/100。 $\lambda$ : 最大吸収波長(516 nm)

### 4. クロマティネスク指数（色質指數）

多光源分光測色計を用い、 $a^* b^*$ 値を求めた。

## 結果と考察

### 1. 色素の吸収スペクトル曲線

花弁を1～9日間蒸留水に浸漬し、吸収スペクトル曲線を測定したところ、1日間浸漬した抽出液は可視部の吸収のピークは吸光度が低く、色素が十分に抽出されていなかった。2～9時間浸漬した抽出液の吸収スペクトル曲線の形はほぼ同じであった。3～9時間浸漬した抽出液の $\lambda_{max}$ における吸光度はほぼ同じであったので、発酵による色素の抽出は3日間で平衡に達すると考えられるが、絹布を染色したところ、K/S値は7日間の抽出液を用いて染色したとき最大値に達したので、本実験では、発酵抽出は7日間とした。

発酵抽出液と酸性抽出液の可視・紫外吸収スペクトルを図1に示した。

発酵抽出液（抽出時間7日）の吸収スペクトルには紫外部の207 nm, 277 nm, 可視部の516 nmに吸収のピークがある。また、酸性抽出液（抽出時間1日）の2つの吸収スペクトルには、紫外部の233 nm, 279 nm, 可視部の515 nmにピークがみられた。すなわち、発酵抽出液と酸性抽出液の吸収スペクトルのピークは、ほぼ同じ位置で見られた。また、酸性抽出液の可視部のピークの吸光度は、発酵抽出液のそれより高く、鮮明な赤色を示し、発酵抽出液は紫味がかった赤色を示した。以上のような吸収スペクトル曲線の差は、溶液のpH値による影響と考えられるので、発酵抽出液を各種pHに調整し、吸収スペクトル曲線を測定し、結果を図2に示した。pH1～4では吸収ピークの位置には変化がない、カチオン色素特有の鮮明な赤色を示した。pH3および4では吸光度は低くなったり。pH6～7では、吸収のピークが長波長側へシフトし、薄紫色を示した。アルカリ性になると、染液は青紫に変化した。各種抽出溶液のpHはそれぞれ、酢酸抽出液：pH2.7、クエン酸抽出液：pH2.1、発酵抽出液：pH3.6であるので、吸収スペクトル曲線のピーク位置には変化がないが、紫外部の吸光度が抽出液の色に影響を及ぼす。発酵抽出液は紫味がかった赤色を示したと考える。アントシアニンは、酸性下で不安定な色素であるが、蒸留水による発酵抽出でも十分に色素が抽出できることがわかる。しかし、短時間で色素を抽出する場合には、酸性抽出が有効であると思われる。

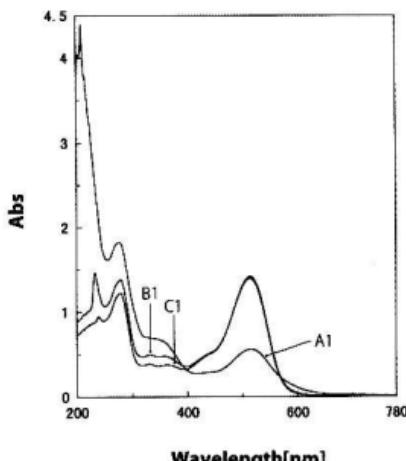


図1. 発酵抽出液と酸性抽出液の吸収スペクトル曲線  
(A1: 発酵抽出液, B1: 酢酸抽出液, C1: クエン酸抽出液)

## 2. 色素の同定

ペーパークロマトグラフィー法（林孝三編, 1991）により、ボピーの花びらの色素を展開した。その結果、スポットは全部で3ヶ所見られ、溶質の移動率(Rf値)は0.58, 0.46, 0.34であった。Rf値（林孝三編, 1991）より、ボピーに含まれている色素はマルビジンとデルフィニジンであると推定した。

## 3. 抽出液の放置時間の影響

発酵抽出液および酸性溶液による抽出液を2ヶ月冷蔵庫で放置したあと、吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトル曲線を放置前のそれとともに図3に示した。2ヶ月の放置によって吸収スペクトルのピーク（ $\lambda_{\text{max}}$ : 516 nm）の吸光度は、発酵抽出液では約78%、酢酸抽出液では約35%、クエン酸抽出液では約19%に低下し、色素の変化が見られた。可視部でのピークの位置は変化がないので、染色物の色相への大きな影響はないと考えられる。以上の結果から、発酵抽出液は冷蔵庫に保管することによって比較的長期間保存することが可能である。

## 4. 染浴pHが綿の染色物の色調に与える影響

発酵抽出液を各種pHに調整し、染色物の $a^* b^*$ 値を測定した結果を図4に示した。pHが低いと染色物は赤味が強くなり、弱酸性では青紫味が増した。pH7以上では、赤味がなくなり、わずかに黄味がかった。酸性下での色味を利用する場合は、発酵抽出液により抽出し、強酸性にpH調節することで、赤紫色の染色物が得られることがわかった。

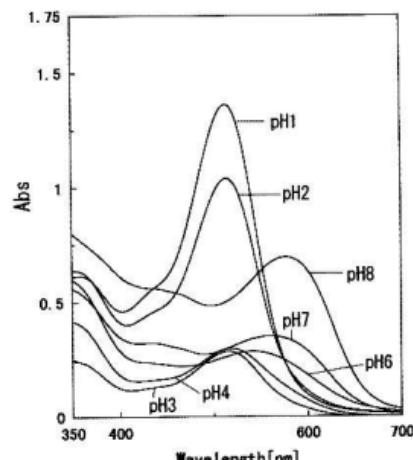


図2. 各種染浴pHが可視部吸収スペクトルに与える影響

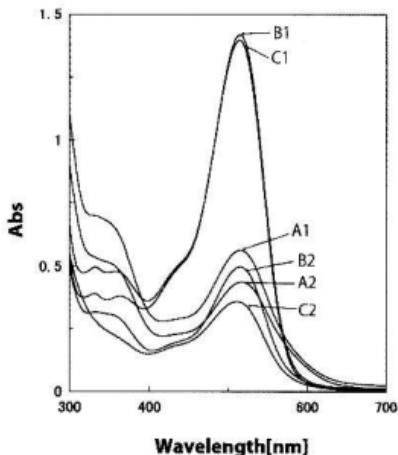


図3. 抽出液の放置時間が吸収スペクトルに与える影響  
(A1:発酵抽出液, A2:発酵抽出2ヶ月後, B1:酢酸抽出液, B2:酢酸抽出2ヶ月後, C1:クエン酸抽出液, C2:クエン酸抽出2ヶ月後)

## 5. 冷凍保存の影響

4ヶ月冷凍保管した花びらを1の方法で発酵および酸抽出したところ、516 nmにおける吸光度は冷凍保存前と比べ低くなり、染色物のK/S値も冷凍保存しない場合の染色物のそれの約90%となり、図5に示したように、色調は全体的に紫傾向となった。冷凍保存は染着量の減少とわずかな色調の変化をもたらすが、実用的には問題がない。

## 6. 染色におよぼす絹布の前処理の影響

図6に前処理が絹の染色物の色調に与える影響を示した。0.5%溶液を用いたタンニン酸処理では、少し赤よりの色が得られ、タンニン酸処理後さらに吐酒石処理した場合は紫よりの色が得られた。タンニン酸溶液と吐酒石溶液のpHはそれぞれpH14.95, pH4.50でその差は小さいので色相の変化がpHの影響のためとは考えられない。タンニン酸処理で、少し赤よりの色調が得られるのは、タンニン酸処理により、アニオン性の座席が導入され、色素と相互作用するからと考えられる。また、タンニン酸処理後さらに吐酒石処理することで、紫よりの色が得られるのは、アントシアニンはpH4以上の領域で安定な錯体を形成する(小林・山内, 1998)ので、吐酒石(酒石酸アンチモニルカリウム)に含まれる成分の影響であると考えられる。

アニオン化処理では、鮮やかな赤が得られた。これは採取した時の花の色に一番近い色調であった。染液は赤紫色だが、アニオン化処理後染色した染色物は、赤色を少し、アニオン化処理によって、試験布の基質中にスル

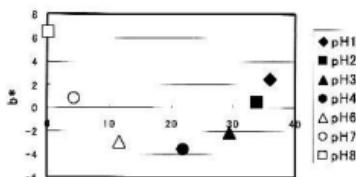


図4. 染色pHが絹の染色物の色調に与える影響



図5. 花弁の冷凍保存が絹の染色物の色調に与える影響

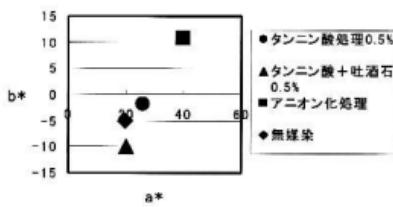


図6. 前処理が絹の染色物の色調に与える影響

ホン酸基を導入させることができ、有効であることがわかった。このことは、フラビリウムカチオン(赤)が基質(絹)内で安定化し、色素カチオンと強酸性基がイオン結合を形成したためと考えられる。

前処理をしない場合は、酸が強いと赤味が強く染まるが、アニオン化処理をした場合は、色調に差はなく、K/S値もほぼ同じ値を示し、酸の影響は少ないと考えられる。すなわち、アニオン化処理を行なうことにより、酸を使わずに鮮やかな赤色を得ることができた。

## 7. 各種堅ろう度測定

耐光堅ろう度および洗たく堅ろう度の測定結果を表1に示した。耐光堅ろう度、洗たく堅ろう度とも、前処理なしの場合非常に低い。前処理のうち、アニオン化処理したもののみ耐光堅ろう度は1から2に、洗たく堅ろう度の変色度は1から4または4~5へと著しく向上した。洗たく堅ろう度の汚染については、前処理による影響はなかった。なお、洗たくに堅ろう度試験では、アルカリ性の石けんを用いて洗たくを行うので、アントシアニンは洗剤のpHの影響を受けるので、アルカリ性の溶液では染色物の色相が青紫色に変化する。そこで、

表1 耐光堅ろう度および洗たく堅ろう度

染料	抽出方法	前処理	耐光	洗濯	汚染
			変退色	変退色	
ボビー	発酵	なし	1	1	4-5(綿) 3-4(ナイロン)
	発酵	pH 2	1	1	4-5(綿) 4(ナイロン)
	発酵	食塩添加	1	1	4-5(綿) 4(ナイロン)
	塩酸	なし	1	1	5(綿, ナイロン)
	発酵	アニオン化	2	4	4-5(綿, ナイロン)
	発酵	pH 2	2	4	4(綿) 4-5(ナイロン)
	塩酸	アニオン化	2	4-5	4-5(綿) 5(ナイロン)
	発酵	タンニン酸	1	1	4(綿, ナイロン)
キハダ	発酵	タンニン酸+吐酒石	1	1	4-5(綿) 4(ナイロン)
	なし	1	4-5	4(綿) 5(ナイロン)	
	アニオン化	1	4-5	5(綿, ナイロン)	

表2 堅ろう度試験前後の染色物のK/S値とその前後比

染料	抽出方法	前処理	耐光		洗濯	
			前	後	前後比(%)	前
ボビー	発酵	なし	2.67	0.83	31	2.67
	発酵	pH 2	1.78	0.86	48	1.78
	発酵	食塩添加	2.34	1.19	51	2.34
	塩酸	なし	1.82	0.79	43	1.82
	発酵	アニオン化	5.74	4.88	85	5.47
	発酵	pH 2	5.12	4.59	90	5.12
	塩酸	アニオン化	4.92	4.41	90	4.92
	発酵	タンニン酸	2.57	1.41	55	2.57
キハダ	発酵	タンニン酸+吐酒石	3.37	1.78	53	3.37
	なし		0.97	0.46	47	0.97
	アニオン化		0.83	0.41	49	0.83

中性洗剤を用いて洗たく堅ろう度を測定したところ、洗剤のpHの影響を受けずに洗たくできることがわかった。

表2に堅ろう度試験前後の染色物のK/S値とその前後比を示した。前処理なしに比べると、タンニン酸処理によりは耐光堅ろう度がわずかに向上したが、洗たく堅ろう度は改善できなかった。アニオン化処理したものは堅ろう度試験前後比が高く、耐光および洗たく堅ろう度が大幅に改善された。キハダの染色では、アニオン化処理による影響は、色、K/S値、堅ろう度のいずれも改善はみられず効果はなかった。したがって、アニオン化処理は、アニオン性の染料全般に有効であるとはいえないが、アントシアニンにおいては、かなり有効であった。

## 引用文献

- 林季三編(1994)増訂 植物色素—実験・研究への手引き—(第3版), pp. 110, 160, 160, 益賢堂, 東京.
- 木村光雄・川嶋哲生・清水慶昭(1990) 天然染料の染着機構に関する研究(第3報) 食品中の天然色素による染色とその堅牢度, 日本家政学雑誌, 5, 421-426.
- 小林重喜・山内和子(1998)アントシアニンによる赤色染色, 日本家政学雑誌, 49, 295-301.
- 中川善子(2002)花びら染最時詩(2) チューリップ: 紡布を染める基本テクニック—, 織染, 128, 61-63.
- ト部證子・柳澤美義(1988) フラボノイド系色素の織糸への染着性—アントシアニンの場合, 東京家政大学研究紀要, 28, 129-134.
- ト部證子・松山しのぶ・松井正子・石尾清子(1992)アントシアニン色素の染色への適用, 東京家政大学研究紀要, 32, 73-81.
- 矢部章彦・林雅子(1994)新版 染色概説, pp. 219-223, 光生館, 東京.
- 山木好和・熊沢敦子・坂田佳子・木下靖浩・片山明(2002)ハナキリンアントシアニンによるアニオニ化綿の染色, 日産雑誌, 71, 27-31.