

# 木綿の染色における濃染固着剤の効果 に関する研究 (第2報)

—フラボノール系天然染料に対する濃染固着効果と染着の機構—

(2008年4月28日受付; 2008年11月17日受理)

聖母女学院短期大学	横山 早美
滋賀県立大学	道明美保子
元・神戸女子大学	木村 光雄
京都工芸繊維大学	浦川 宏

## Studies on the Effect of Thickening Agent on the Dyeing of Cotton Cloth. Part 2: The Thickening Effects and Mechanism of the Dyeing with Flavonol Natural Dyes

Hayami YOKOYAMA\*, Mihoko DOUMYOU\*\*, Mitsuo KIMURA\*\*\*  
and Hiroshi URAKAWA\*\*\*\*

\*Seibo Jogakuin Junior College, Kyoto, Japan

\*\*University of Shiga Prefecture, Hikone, Japan

\*\*\*Formerly Kobe Women's University, Kobe, Japan

\*\*\*\*Kyoto Institute of Technology, Kyoto, Japan

### Abstract

The relative affinity  $RA(=CD \cdot FD \cdot MT)$ , which was defined in the previous study as the parameter for estimation of dyeing behavior, was applied for natural coloring matters. The cotton cloth pretreated with cationic polymer was dyed with plants containing flavonol pigments, myrica rubra [botanical term for bayberry] and sophora japonica [botanical term for pagoda tree], their glucosides (myricitrin and rutin), aglycones (myricetin and quercetin). In these results, uptakes by aglycones were preferentially occurred from that of glucosides on the dyeing of dye plants decocted solution. So that, RA pattern namely the type of relationship between values of RA and concentration of pretreatment, of dye plants had own characteristics by the chemical structure and inorganic/organic balance of aglycon contained in each dye plants.

(Received April 28, 2008; Accepted November 17, 2008)

Keywords: *relative affinity, cationic polymer, flavonol pigments, glucosides, aglycones*

(Journal of the Japan Research Association for Textile End-Uses, Vol.50, pp.76-81, 2009)

## 要 旨

染色挙動を検討するためのパラメーターとして前報で設定した相対的親和力  $RA (=CD \cdot FD \cdot MT)$  を天然色材に適用した。すなわち、フラボノール色素類を含む染料植物、楊梅と槐、それらの配糖体（ミリシトリンとルチン）、アグリコン（ミリセチンとケルセチン）でカチオン性高分子によって前処理した木綿を染色した。これらの結果では、染料植物の煮出液による染色の際にはアグリコンの染色が配糖体のそれよりも優先的に起こっていた。従って、RA パターン、すなわち RA 値と前処理濃度との関係のタイプはそれぞれの染料植物に含まれるアグリコンの化学構造と I/O バランスによって特徴を示していた。

キーワード：相対的親和力、カチオン性濃染固着剤、フラボノール色素、配糖体、アグリコン

### 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>では、カチオン性高分子による前処理によって簡単な酸性染料が木綿繊維に濃染固着することから染料の分子サイズと無機性/有機性バランスがカチオン性高分子による前処理濃度との関連で染色に対して重要であること、また、それらの中で設定した相対的親和力 (RA) が染料の化学構造や染色性と良く関連していることを報告した。これまでも、天然染料の実用化に向けた研究では媒染剤処理による染色効果について発表されているが、いずれもその違いによる染色性は耐光、洗濯、摩擦等の染色堅ろう度試験による評価からの報告が多い<sup>2)3)4)</sup>。

本報においては、前報の結果を天然染料による染色に適用することを試み、フラボノール類の中で染料植物中に含まれている色素の配糖体とアグリコンが判明している楊梅と槐について行った結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料

濃染固着剤は第1報で記載したジアルキルジメチルアンモニウム系カチオン性高分子（分子量約 20 万，里田化工製，以下 M11 と略称）を用いた。用いた染料植物および天然色素は楊梅 (Bayberry, 学名 *Myrica rubra*)、その配糖体のミリシトリン (Myricitrin) とアグリコンのミリセチン (Myricetin)、そして槐 (Pagoda tree, 学名 *Sophora Japonica*)、その配糖体のルチン (Rutin) とアグリコンのケルセチン (Quercetin) の6種類で、これらの配糖体とアグリコンの化学構造を Fig.1 に、また染料植物からの煮出液 (0.01%) および各色水溶液 ( $1 \times 10^{-4}$  mol/l) の可視領域における吸収スペクト

ルを Fig.2 と 3 に示した。

吸光度の測定は、日本分光製紫外可視分光光度計 V-55 型を使用した。

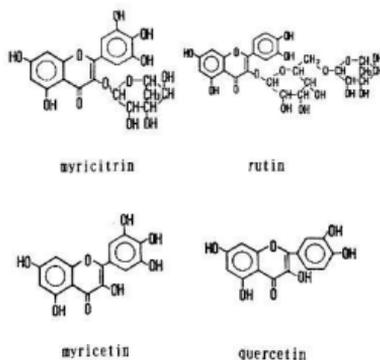


Fig. 1 Chemical structures of glucosides and aglycones

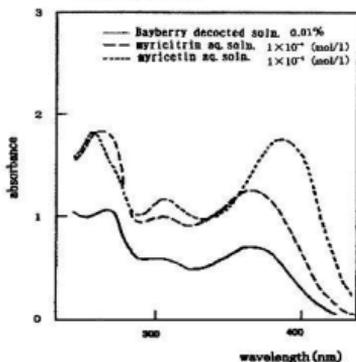


Fig. 2 Absorption spectra of the decocted solution of Bayberry and natural pigments

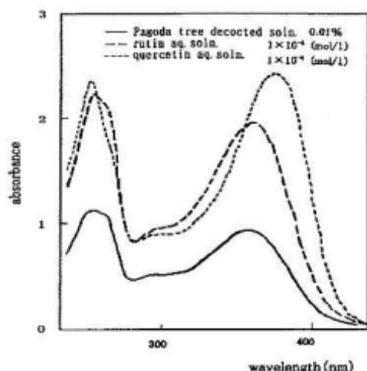


Fig. 3 Absorption spectra of the decocted solution of Pagoda tree and natural pigments

楊梅は樹皮を粉砕してそのまま使用し、ミリシトリンは楊梅樹皮から50%メタノール水溶液で加熱抽出後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮して生じた淡黄色沈殿を水から再結晶して使用した<sup>5)</sup>。また、ミリセチンはミリシトリンを2%硫酸水溶液中で加熱して加水分解し、生じた沈殿を95%メタノールから再結晶して使用した<sup>6)</sup>。また、槐は花蕾を粉砕してそのまま用い、ルチンおよびケルセチンはいずれも試薬(京都和光純薬株式会社)を使用した。

## 2-2 M11による木綿布の前処理

前報と同様に木綿繊維白布(中尾フィルター製染色試験布)を使用した。木綿布の前処理としては、M11とNaOHの5:1混合水溶液を用いて、M11の木綿に対する濃度0.25~2.0(g/g·fiber)、浴比1:50、80~90℃、30分間前処理した。

## 2-3 供試染料による染色

染料植物は100%o. w. f.を煮出し、色素試料については4%o. w. f.を使用し、いずれも浴比1:100、80℃、30分間染色した後、酢酸銅Cu(OOC H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.5%水溶液で後媒染を行った。

## 2-4 色濃度CD<sub>0</sub>およびCDsの測定

色濃度CD値は染色布の測定値YからCD = log(100/Y)として求め、染色布のCD<sub>0</sub>および

び洗浄後のCDsを決定した。測色はコニカミノルタ製Color reader CR-13型を使用した。

## 2-5 固着率FD、濃染倍率MTおよび相対的親和力(RA)の決定

いずれも前報での設定と同じく、下記の式から算出した。

$$FD = CD_s / CD_0 \quad MT = CD_s / CD_{SS}$$

$$RA = CD_s \cdot FD \cdot MT$$

CD<sub>0</sub>: 洗濯前の色濃度, CD<sub>s</sub>: 洗濯後の色濃度

CD<sub>SS</sub>: 前処理無しでの洗濯後の色濃度

## 3. 結果と考察

### 3-1 CD<sub>s</sub>値と吸収スペクトルの検討

得られた結果をTable 1に示し、またこれらの中で前処理濃度とCD<sub>s</sub>値との関係をFig. 4に示した。これらの結果を見ると楊梅、槐どちらの場合も染料植物からの煮出液はそれぞれの配糖体とアグリコンの間になっている。また、Fig. 3に示した槐の吸収スペクトルは染料植物煮出液と配糖体水溶液とが類似(λ<sub>max</sub>:265nm)しており、煮出液中には主として配糖体が含まれていることを示している。また、Fig. 2の楊梅の場合もほぼ類似した現象が認められた。

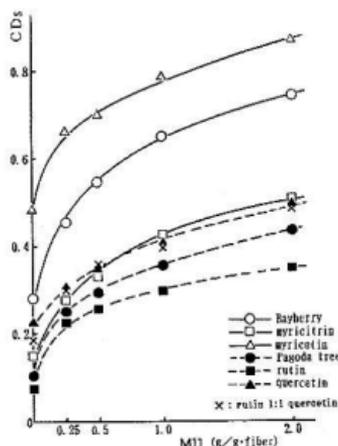


Fig. 4 CD<sub>s</sub> by concentrations of pre-treatment

Table 1 Magnifications of thickening and relative affinities with concentrations of pretreatment by M11

coloring matter	M.W.	I/O	M11 (g/g·f)	CD <sub>0</sub>	CD <sub>1</sub>	FD (%)	MT	RA
構梅 Bayberry decocted solution	-	-	n.p.	0.359	0.286	79.7	1.00	0.23
			0.25	0.530	0.462	87.2	1.62	0.65
			0.50	0.587	0.546	93.0	1.91	0.97
			1.00	0.681	0.648	95.2	2.27	1.40
			2.00	0.768	0.740	96.4	2.59	1.85
ミリストリン Myricitrin	464	2.6	n.p.	0.223	0.149	66.8	1.00	0.10
			0.25	0.347	0.278	80.1	1.87	0.42
			0.50	0.403	0.330	81.9	2.21	0.60
			1.00	0.463	0.421	90.9	2.83	1.08
			2.00	0.550	0.509	92.5	3.42	1.61
ミリセチン Myricetin	318	2.4	n.p.	0.603	0.482	79.9	1.00	0.39
			0.25	0.778	0.664	85.3	1.38	0.78
			0.50	0.790	0.697	88.2	1.45	0.89
			1.00	0.874	0.785	89.8	1.63	1.15
			2.00	0.956	0.870	91.0	1.80	1.42
構 Pagoda tree decocted solution	-	-	n.p.	0.202	0.102	50.5	1.00	0.05
			0.25	0.323	0.252	78.0	2.47	0.49
			0.50	0.372	0.295	79.3	2.89	0.68
			1.00	0.428	0.355	82.9	3.48	1.02
			2.00	0.490	0.435	88.8	4.26	1.65
ルチン Rutin	611	2.3	n.p.	0.122	0.074	60.7	1.00	0.04
			0.25	0.302	0.230	76.2	3.11	0.55
			0.50	0.324	0.259	79.9	3.50	0.72
			1.00	0.348	0.295	84.8	3.99	1.00
			2.00	0.395	0.347	87.8	4.69	1.43
ケルセチン Quercetin	302	2.1	n.p.	0.342	0.223	65.2	1.00	0.15
			0.25	0.401	0.305	76.0	1.43	0.33
			0.50	0.415	0.343	82.6	1.68	0.48
			1.00	0.490	0.406	82.8	2.06	0.69
			2.00	0.563	0.498	88.5	2.41	1.06

M.W.: molecular weight, I/O: Inorganic/Organic ratio

M11: pretreatment amounts of M11/g·fiber, n.p.: no pretreatment

CD<sub>0</sub>: amounts of color depth before washing, CD<sub>1</sub>: amounts of color depth after washing,FD(%): fixing rate [(CD<sub>1</sub>/CD<sub>0</sub>) × 100]MT: magnification of thickening [CD<sub>1</sub> by pretreatment/CD<sub>1</sub> by n.p.]RA: relative affinity [CD<sub>1</sub>·FD·MT]

そこで、本報では染料植物からの煮出液が配糖体とアグリコンの間になっていることが明白な槐の場合について、配糖体のルチンとアグリコンのケルセチンを1:1で混合して同様に染色を行ったところ、Fig.4 に×印で示したように、前処理した場合のCDs値はアグリコンのケルセチンのみと同じであった。これらのことより、前処理濃度が高くなるに従って、アグリコンの染色が認められる。

3-2 前処理濃度が与える染色への影響

一般的に植物の細胞内部では色素が水溶性であるため、たいていの場合は配糖体として存在している。従って、煮出すことによって調整された染浴の中には主として色素の配糖体が含まれていると考えられる。このことは本報の槐の Fig.3 の吸収スペクトルにも示されており、槐とその配糖体の吸収のピークが一致していることからも上述したことが言える。しかしながら、Table 1 に示したように、楊梅及び槐のいずれの場合もCDs値はアグリコン>植物煮出液>配糖体となっているが、前処理濃度が高くなるにつれて植物煮出液のCDs値はアグリコンのそれに近くなっている。Fig.2 及び Fig.3

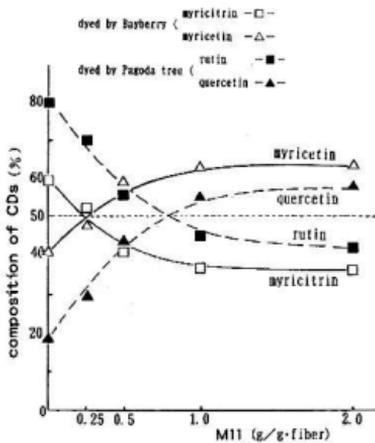


Fig.5 Compositions of CDs (%) in the dyed fiber by concentrations of pre-treatment

から、植物煮出液はほとんど配糖体で占められているわけであるのに、染色結果にはアグリコンによる染色が含まれており、前処理濃度が高くなる程アグリコンによる染色が増加していることを示している。

これらの結果から、配糖体とアグリコンでは前者の方が分子サイズが大で水溶性も大きい、前処理されたセルロース繊維に対する親和力としては分子サイズが小さくて疎水性のやや大きい後者の方が有利であろう。同時に植物煮出液にはβ-グルコシダーゼのような酵素類も存在しているの、それらによるアグリコンへの加水分解の促進も考えられるであろう<sup>7)</sup>。このことは精製した配糖体のみによる染色での染色量が少ないことから推定される。従って、当初の植物煮出液による染浴内に大多数の配糖体と少量のアグリコンが存在していたのが、アグリコンの繊維への優先的な染色と共に加水分解が促進されて配糖体とアグリコンの間の平衡がずれて行くのであろうと考えられる。

そこで、Table 1 に示した染色結果から、各前処理濃度における植物煮出液の染浴内での加水分解の割合の推定を試みた。すなわち、同じ前処理濃度での植物煮出液による染色結果のCDs値に対して、配糖体のみでの染色結果のCDs値とアグリコンのみでの染色結果のCDs値の比率から両者が占める割合を算出したところ、それぞれの前処理濃度での結果は Fig. 5 に図示した通りであった。

3-3 使用した染料植物による

相対的親和力 RA 値の傾向

次に、それぞれの結果から算出した相対的親和力 RA 値は Fig.6 に示したように前処理濃度の対数値に対して折れ点を有する直線を与え、logM11が楊梅の場合は0.5 (g/g・fiber)、槐の場合は1.0 (g/g・fiber) 付近で、それぞれの配糖体とアグリコンの相対的親和力の傾きに変化が認められる傾向を示した。

さらに、各前処理濃度における相対的親和力 RA 値の変化を示すグラフを RA パターンと呼ぶことにすると、この RA パターンは色材の化学構造によって、それぞれ特徴を有していると言え

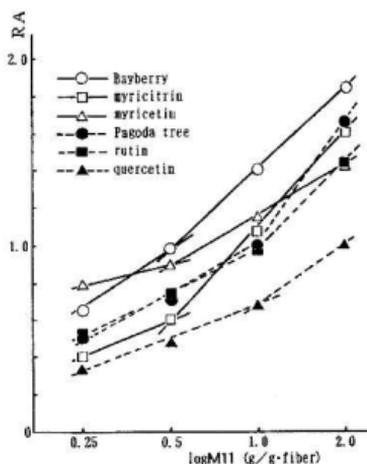


Fig. 6 RA by concentrations of pre-treatment

る。すなわち、楊梅煮出液とミリセチンおよびミリシトリン、また槐煮出液とクエルセチンおよびルチンはそれぞれで同じ RA パターンを示し、それは楊梅系と槐系では形が異なっていた。

従って、他の染料植物についての RA パターンを集積していけば含有色素不明の染料植物の実用化に極めて有用であろうと考えられる。

#### 4. まとめ

本報では、前報で設定した相対的親和力  $RA(=CD \cdot FD \cdot MT)$  を天然色材に適用し、その可能性を検討した。染料植物としてフラボノール色素類を含む楊梅と槐、またそれらの配糖体(ミリシトリンとルチン)、とアグリコン(ミリセチンとクエルセチン)を使用した。濃染固着剤は第1報で記載したジアルキルジメチルアンモニウム系カチオン性高分子によって前処理した木綿を染色した。これらの結果をまとめると次の通りである。

- 1) 楊梅、槐どちらの場合も染料植物からの煮出液はほぼそれぞれの配糖体となっていた。
- 2) Fig.4 に×印で示したように、配糖体とアグリコンの混合染浴からの染色はアグリコン

のみと同じであったことから、染料植物の煮出液による染色の際にはアグリコンの染色が配糖体のそれよりも優先的に起こっていることを知った。

- 3) Fig.6 の RA パターンからは、使用した染料植物のそれぞれの特徴を示す傾向が認められた。

今後は他の染料植物について、できるだけ多くの RA パターンを集積して系統的に分類し、それらを用いることにより、新しい天然染料の開発の簡易な判断方法として用いることができれば、安価な色材で環境に負荷のかからない染色方法の実用化が期待される。

#### 参考文献

- 1) 横山, 道明, 木村, 浦川 織消誌, 50, 69-75 (2009)
- 2) 堀川精一, 佐々木えつ子: 長野県情報技術研究報告, 3, 20-24 (1987)
- 3) 堀川精一, 佐々木えつ子: 長野県情報技術研究報告, 5, 104-105 (1989)
- 4) 野沢繁夫: 大阪府立産業技術総合研究所報告, 13, 74-81 (1999)
- 5) 清水 (慶), 清水 (久), 奥, 木村: 日本蚕糸学雑誌 52, 226 (1983)
- 6) 服部静夫: 実験化学講座 I, 基礎化学 編 I, 天然色素実験法, 共立出版 (1934)
- 7) 林孝三編: 「増訂 植物色素」, 102 (1991) 養賢堂