

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 24 号

2 0 1 3 年 3 月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 24 号

2 0 1 3 年 3 月

葆光

(ほうこう)

中国の莊子の言葉で、

- * 光を永遠にたやさない
- * 良い習慣・技術・品質・芸術等をいつまでも保存する
- * くめどもつきず
- * 法灯を永久に消さない

等、有意義な意味をもちます。

目 次

ごあいさつ	1
-------------	---

論 文

日本産茜とブータン産茜の色素と染色に関する比較研究	3
麓 泉	

ミセスにおける天蚕糸／ 家蚕糸交織布の黄金染めに関する嗜好研究	19
徳山 孝子	

タンパク質繊維の銀粒子加工 — 銀塩写真技術の応用	29
上甲 恭平	

延喜式にみる「黄櫨染」の色調 — 山櫨と蘇芳による染色の一考察 —	41
坂田 佳子	

紫根色素を用いた絹の染色に関する研究	51
麓 泉	

ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第24号を発刊できましたこと、ひとえに皆様の日頃よりの格別なるご指導、ご鞭撻のおかげと、厚く御礼申し上げます。

われわれ公益財団法人覚誉会は、淳風美俗の育成に貢献し、繊維染色に関する学術研究に寄与する、という二つの公益目的事業を車の両輪とし、次代を担う青少年に対する徳育研修、人に優しい染色と色彩の開発研究に全力を傾けています。また、来場者の活動をより充実したものとするため、「青少年の家・キャンプ指月林」、「繊維染色研究所・附属染料植物園」の環境整備を進めております。

「キャンプ指月林」では「後の人のために」をモットーにして、青少年が少しでも人のために汗を流し、それに喜びを感じてくれる、そんなやさしい人間に成長してくれることを願って、施設の充実と、研修内容の刷新に弛まない努力を続けております。この研修を通じて、青少年が「人間は誰も助け合って生きており、皆から離れて自分一人で、自分の力だけで生きてゆくことは出来ない。だから人に助けてもらっただけ、こんどは自分がお返ししなければ」というこの世の真実を理解してくれるよう、小集団を対象にした少数精鋭を理念として、キャンプ、瞑想、茶道、草木染、作務、スポーツなどのユニークな研修・体験活動を展開しております。東日本大震災後には、対象団体（ボーイスカウト、ガールスカウト、大学のサークルなど）が、ボランティア活動に注力されたことから来場者が減少しましたが、本年度は緩やかな回復基調を辿りました。

本年度は、キャンプ研修や草木染研修などに広く使用するキャンプ広場（テントサイト、炊事場、集合活動スペース）の整備を実施し、さらに来場者の理解を深めるために行なう200種余りに及ぶ染料植物説明板の更新や様々な染料植物を計画的に栽培できる圃場を目指した土壌改良、なども順調に進捗しました。

「繊維染色研究所」では年に三回、学術研究員が一堂に会し、発表しあい、互いに啓蒙する習わしとなっています。本年度も麓泉所長のもと有意義で活発な意見交換が行われました。論文集「葆光」では当研究所の一年間の成果をまとめ、広く社会に公表しています。発刊にあたり、引き続き皆様のご理解ご高配を賜りますようお願い申し上げまして、ごあいさつとさせていただきます。

平成25年 3 月
公益財団法人覚誉会 事務局

日本産茜とブータン産茜の色素と染色に関する比較研究

麓 泉

1. 緒言

近年、ヒマラヤ地帯のブータン王国と本邦との間で文化交流が活発になり、*Rubia manjitha* Roxb. と称するブータン産の茜（以下、ブータン茜と略称）が手に入るようになった。この茜は、インド北部のヒマラヤ地域一帯に自生するインド茜（*Rubia munjista* Roxb.、通称 Munjeet）と同種のものであろうか、とも思われたが、日本茜（*Rubia akane* Nakai）についても、1960年までは *Rubia cordifolia* ver *munjista* Miq. と称され、インド茜と混同されていた例もあるので、染色研究者の立場で確かめることにした。

なお、日本の伝統染色に日本茜の根を用いる茜染めがあるが、日本産茜にも、*Rubia akane* の他に、オオアカネ（*Rubia hexaphylla* Makino）、クルマバアカネ（*Rubia pratensis* Maxim）があり、三者とも成分中に黄色色素が多い¹⁾。クルマバアカネは特に黄色色素が多いので、伝統的な茜染めには前二者が用いられたと思われる。日本茜、オオアカネの染色性については既報^{2, 3)}で、クルマバアカネによる染色性については既報⁴⁾で報告している。

上代から平安時代における宮廷衣装の茜染めは、全国から染材が献上され、媒染剤に木灰を用い、多量の米が併用されていた（延喜式巻十四、縫殿寮）。米は粥にして茜の根を浸け、茜色染めを妨げる黄色色素の吸収除去に用いたと伝えられるが、粥をこしらえて数日を要する抽出染色作業は能率が悪い上、飢饉の際に主食を消費することになり、さらに、山野から採集する茜が枯渇したため、次第に他の材料で代用されるようになった（たとえば、江戸中期の宮中装束には、クチナシによる淡い黄色と、紅花の濃い赤色とで茜色を染めた絹布がある）。

世界各地における茜染めには、それぞれの地域で産出する茜を用いた独特の技法があり、純度の高い緋赤色を染める工夫が行われてきた。*Rubia manjitha* を用いる独自の茜染め技法は、ブータン王国で今もおこなわれていて、ゼムと称する植物の葉を煮煎した媒染液で淡黄色に下染めがなされるという⁵⁾。また、ブータンの現地では茎・葉も染色に用いられているという⁶⁾。

現在、本邦における工芸染色の茜染めは、輸入の西洋茜 (*Rubia tinctorum* L.) の根や、インド茜の茎・根の乾燥品を用いることが多く、インド茜については、生産性の高いインクジェット染色への応用も研究されている⁷⁾。

これらの諸事情を背景とし、次の視点において実験をおこなった結果、興味ある成果が得られたので報告する。

- 1) 茜色素の濾紙上展開
- 2) ブータン茜の青茎と葉を用いた染色
- 3) 日本茜とブータン茜、インド茜の色素成分と染色性の比較
- 4) 染材煮沸におけるクエン酸添加の効果

2. 実験

2.1 実験材料

日本茜の染材には、(公財) 覚誉会が管理する指月林において栽培された茜の根を用い、葉の分析用には自家栽培のものを用いた。また、(株) “おりひめ” から、日本茜として市販されている宮崎県産のオオアカネの乾燥根も用いた。中原¹⁾によると、オオアカネの色素構成は日本茜とほぼ同じとされる。

ブータン茜の乾燥した根・茎と葉、および副材料として現地で用いられるゼム (*Symplocos paniculata*、和名：ハイノキ科クロミノニシゴリ) の乾燥した葉と、コマン (*Choenomelas Lagenaria*、和名：バラ科ボケ) の乾燥した果実は、ブータン漆工芸研究家、北川美穂博士のご厚意によって入手した。

また、ブータン茜と比較のために、市販のインド茜の粉末 (田中直染料店) も用いた。

日本茜、およびブータン茜の葉と青茎の外見を写真1～3に示す。



写真1 乾燥したブータン茜の葉と青茎



写真2 乾燥した茜の葉
左：日本茜 右：ブータン茜

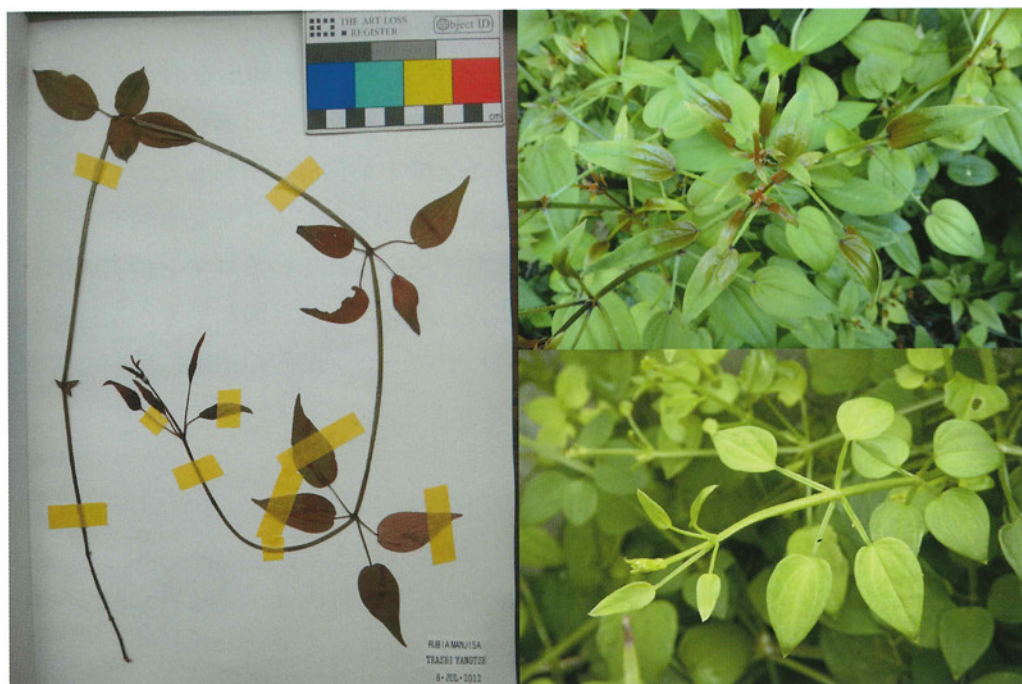


写真3 (左)・(右上) プータン茜 *Rubia manjitha* Roxb. …… 北川美穂博士提供
(右下) 日本茜 *Rubia akane* Nakai

2.2 色素の抽出

染材からの色素抽出について、何れも水による20分間の煮煎をおこない、傾斜法、あるいはステンレス製ネットによる濾過法で煮煎液をとりわけ、さらに20分間の煮煎を二回おこない、合計三回の煮煎液を合した液を用いた。

現在の工芸染色では希酸水溶液を用いる煮煎が主流となっていて、前処理に米粥を使う場合もあるが、あらかじめ60～80℃の湯で5分間程度処理した液を捨てた後、レモンや梅の実からとれるクエン酸の希薄液で煮煎すると黄みの少ない赤みの茜色を染めることを前報で述べた³⁾。したがって、熱水のための煮煎抽出のほかに、クエン酸0.2%水溶液 (pH4) による煮煎抽出もおこなった。

茜植物は土中からミネラル成分を吸収し、それらの成分が植物組織内で一部の色素と錯結合して難溶性のレーキとなり、煮煎抽出され難くなっていると考えられる。その証拠に、水煮煎して濾過した残渣を EDTA-4Na 水溶液、および、クエン酸水溶液で再び煮煎すると、前者ではかなりの量の赤色系色素が残渣から抽出され、後者ではその一部が抽出されることを確かめた。したがって、赤色系色素の幾分かが茜のミネラル成分と錯結合し、水に難溶性の状態で染材に含まれていることが証拠づけられる。

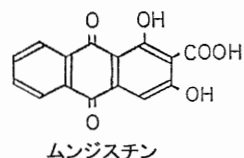
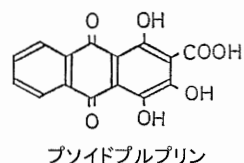
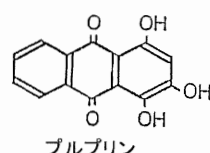
しかし、EDTA を用いた抽出液はアルミニウム媒染絹布からアルミニウムイオンを奪うので染色に使用できない。したがって上記のクエン酸水抽出をおこなうことによって好結果が得るのは、レーキの錯結合を部分的に解除して、赤色系色素の抽出を有利に導くことのほかに、抽出液中の残留クエン酸を染色前に中和しておくでアルミニウムイオンに対する悪影響がないことも前報³⁾で明らかにしている、

なお、ブータンの現地で茜染めの副材料として用いられているコマンの実の煎液については酸性を示した。したがって、梅の実からのクエン酸と同じ効果が期待されると思われるので、コマンの実の煮煎液 (pH4) をブータン産茜の抽出に用いる実験もおこなった。

2.3 色素の展開による定性

日本茜とインド茜の色素については中原¹⁾により、また、インド茜中の各色素に関する詳細は坂田ら⁸⁾によって報告されている。それらの色素はアントラキノン系で、黄色系色素にはムンジスチンとその配糖体、赤色系色素にはプソイドプルプリンとその配糖体、およびプソイドプロプリンから脱炭酸したプルプリンがあると述べている。そのほか、中原氏によると、E 色素と名付けた黄色系の色素と、その配糖体も含まれるとされる。

染材の色素定性には、前項の水による煮煎抽出液のほか、熱エタノールによる抽出液を用い、簡易的なペーパークロマトグラフィーによって色素を展開して同定を行った。それらの方法には開放型と密閉型の双方を用いた。



2.3.1 開放型による色素の展開

曾根氏が藍色素の展開でおこなった方法⁹⁾であって、ガラスシャーレーに、水：エタノールを1：5とした展開剤を入れ、東洋濾紙製の ADVANTEC No.526を用い、バンドクロマトグラフィー法の線を面に拡張応用したものであり、前記、2.2で得た抽出液をバンド状に塗布乾燥して、開放状態で展開した。

2.3.2 密閉型による色素の展開

写真4で示すように、高さ25センチのポリスチレン製クーラーポット（蓋はポリエ

チレン製) を利用した。展開用濾紙には ADVANTEC No. 51A を用い、20cm × 20cm の正方形に切り取って、下辺から 2cm の位置に試料液をスポットして筒状に丸め、接辺をホッチキスで留めた。

展開溶媒には、ブタノール：エタノール：水 = 2 : 1 : 2 の混合溶媒とし、容器の底から 1cm 程度まで入れ、試料液をスポットした筒状濾紙を立て、蓋をして密閉し、静置して展開した。上部までの展開には 5 ~ 6 時間を要した。

展開後は濾紙を取り出して吊し、溶媒を蒸発させた後、展開面に可溶性酢酸アルミニウムの 1 % 水溶液を噴霧し、乾燥してから暗室内でブラックライトを照射して、展開相の観察と撮影、Rf 値の計測などをおこなった。



写真 4 密閉型展開容器

2. 4 色素の定量

染料 1 g 分の抽出液を湯煎上で蒸発乾固し、70%エタノール熱液に再び溶かして濾過し、さらに同じエタノール溶液で 50mℓ にメスアップして、旧三井石化、生工研による比色定量法を適用した。すなわち、この液 5 mℓ に 0.2N-NaOH 5 mℓ を加え、赤色となったアントラキノン系色素溶液を、光路長 10mm のセルを用いて、516nm の単色光を透過した際の吸光度 (A) を測定して、次の計算式 (1) から、上記の 50mℓ 中に含まれる色素量 (S) を算出した。

$$S = A \times 50 \times 0.0355 \text{ (mg)} \cdots \cdots (1)$$

また、透過吸光スペクトルについては、上記 50mℓ 液の残液から少量を取り、適宜に希釈して分光測定した。

2. 5 染色実験

被染布は着尺用の一越縮緬を切り分けて、あらかじめ湯煎の後、媒染した。

媒染には結晶明礬 1 % 水溶液、または、酢酸アルミニウムに硫酸アルミニウムを加えた可溶性酢酸アルミニウム (キシダ化学製：可溶性酢酸アルミニウム) の 3 % 水溶

液を用い、室温で2時間浸漬して水洗乾燥した。

染色は、前項2.2の抽出液を用い、浴比1:100とし、(クエン酸水抽出をおこなった液を用いる場合はpH6に調整してから)媒染した布を入れ、所定温度と所定時間染色し、水洗、乾燥した。

なお、ブータン茜の染色で現地で下染めに用いられるゼムの葉の煎液を媒染剤とする染色も別におこなった。すなわち、その煎液からはアルミニウムイオンが検出され、半定量試験の結果、ゼムの葉1gから10mgの Al^{3+} イオンが抽出された(ハイノキ科の木は、日本でも枝や葉の灰がアルミ媒染に用いられる)。したがって、ゼムの葉の煎液をアルミ先媒染用として用い、染色にはコマンの煎液とともに煮煎したブータン茜抽出液で染め、染めた後も媒染残液で再媒染をおこなった。

3. 結果と考察

3.1 色素の展開

3.1.1 開放型展開

前記した2.3.1の簡易ペーパークロマトグラフによる開放型展開では、写真5で示すように、オオアカネとブータン茜のいずれにおいても、上部に黄色の色素帯がある。ムンジスチンの展開領域であると思われるが、オオアカネ(左)の黄色展開帯がブータン茜(右)に比べて広くて濃いので、オオアカネの方が黄色系色素の成分が多く、ブータン茜には少ないことがわかる。

オオアカネの黄色色素展開帯を切り取ってビーカーに入れ、エタノールで溶かして紫外可視吸収スペクトル曲線を測定して図1に示した。419.5nmはムンジスチンの特性吸収であるが、紫外部における206.5nm、276.5nmの極大吸収については確かな同定には至らなかったもので、詳細検討は今後委ねたい。

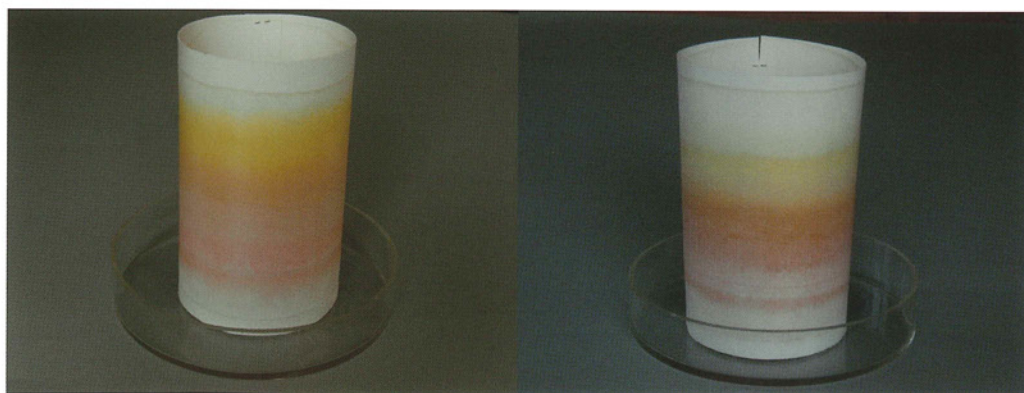


写真5 オオアカネ(左)とブータン茜(右)から抽出された色素のクロマトグラム

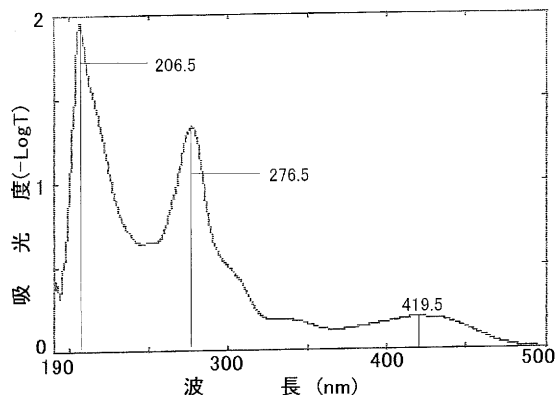


図1 オオアカネ黄色色素（エタノール溶液）の紫外可視吸収スペクトル図

3.1.2 密閉型展開

密閉型展開法では、予備実験を繰り返して得た結果からプルプリン、ムンジスチン、プソイドプルプリンのそれぞれのRf値と、ブラックライトの照射による蛍光色を、次の表1に示す。

プルプリン標品には東京化成製の試薬品を用いた。ムンジスチンのプロットは、高木¹⁰⁾によるとプルプリンよりもRf値が小であるから、それよりもさらに小のRf値を示してプルプリン同様の色を呈するプロットはプソイドプルプリントと仮定した。

表1 PPC (B : E : W = 2 : 1 : 2) による茜色素のRf値と、ブラックライト照射で発光した蛍光色

	Rf 値	蛍光色	酢酸アルミ噴霧による蛍光色
プルプリン	0.8～0.85	暗橙色	明橙色
ムンジスチン	0.7～0.75	煉瓦赤色	明黄色
プソイドプルプリン	0.6～0.7	暗青色	明橙色

次に、写真6は、茜の葉や青茎のエキスによる密閉型によるパーパークロマトグラムを、暗室内でブラックライトを照射し、撮影したものである。

この写真6についてみると、ブータン茜の葉のエキスを展開して酢酸アルミ液を噴霧した(B)には、オレンジ色に輝く大きな発光プロットがあり、プソイドプリンとして仮定した。そのすぐ上部には黄緑色のスポットが続き、さらに、その上部に明るいターコイズブルーのバンドがある。このバンドの成分は、ブータン茜の葉に含まれ

る不明の成分であるが、黄緑色のスポットは、そのターコイズブルーバンドの一部がムンジスチンスポットの黄色に重なって黄緑色になったものと考えられる。このターコイズブルーのバンドは、ブータン茜の茎：写真6（F）にも痕跡程度に存在する。このように、ブータン茜の葉や青茎には多量のプソイドプルプリンが含まれ、茎にはプルプリンも含まれていることがわかった。また、葉にも茎にもムンジスチンが含まれるが、日本茜の葉を（C）、（D）でみると、これらの成分を全く含んでいないことがわかる。

なお、（A）（B）（C）（D）に共通して最上部の展開末端に見られる赤紫色のプロットは、クロロフィルによるものである。

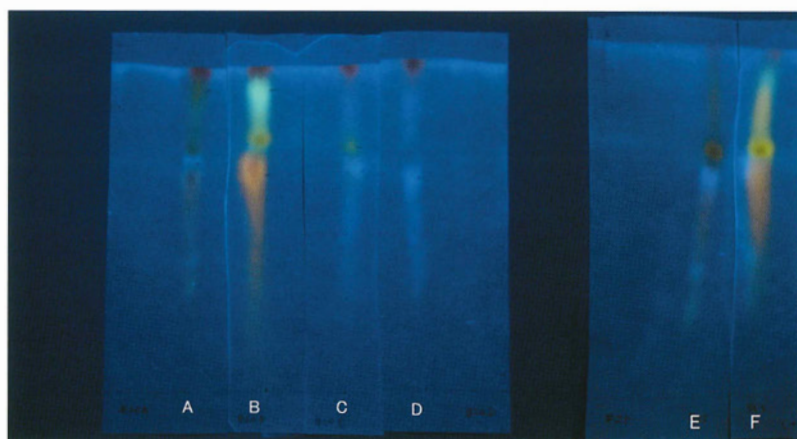
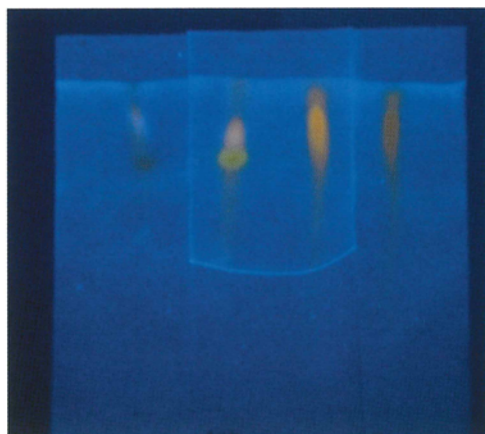


写真6 茜色素エキス（葉および茎）のペーパークロマトグラムによるUV蛍光

A：ブータン茜の葉 → B：Aの酢酸アルミ液噴霧
C：Dの酢酸アルミ液噴霧 ← D：日本茜の葉
E：ブータン茜の青茎 → F：Eの酢酸アルミ液噴霧

次に、写真7、8は、日本茜の根と、ブータン茜の根*からの色素エキスによるペーパークロマトグラムに対して同様に暗室内でブラックライトを照射したものである。（*根と称しているが流通品には蔓・根茎の切断品が占める）

写真7のブータン茜では、酢酸アルミ液を噴霧した（b）に黄色のムンジスチンと、その上にオレンジ色のプルプリンによるプロットが見受けられるが、日本茜の（f）では、黄色のムンジスチンによるプロットのみで、オレンジ色のプロットは見当たらない。したがって、日本茜の展開結果からはブータン茜に比べると、きわめて赤色系色素プルプリンの少ないことがわかる。

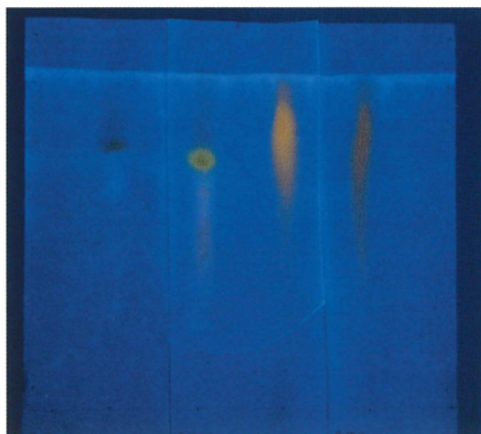


(a) (b) (c) (d)

写真7 ブータン茜の根*のエキスのペーパークロマトグラムによる UV 蛍光

(a) ブータン茜の根*→ (b) 酢酸アルミ液噴霧

(d) プルプリン→ (c) 酢酸アルミ液噴霧



(e) (f) (g) (h)

写真8 日本茜の根のエキスのペーパークロマトグラムによる UV 蛍光

(e) 日本茜の根→ (f) 酢酸アルミ液噴霧

(h) プルプリン→ (g) 酢酸アルミ液噴霧

写真7、8における標準色素プルプリンのバンドは酢酸アルミ液の噴霧によってオレンジ色の蛍光色が強く明るく輝き、暗い煉瓦赤色から明るいオレンジ色なる。また、ムンジスチンに相当するプロットは、うすぼんやりした黄色の痕跡が非常に明るい黄色の発光へと変わるので判別に効果的である。

なお、これらの写真6～8で示すように、染色の先媒染に用いる酢酸アルミニウムを、展開後に1%液で噴霧し、ブラックライトで観察することで、スポットやバンドが強い蛍光色を発光し、極めて鑑別を容易にしたことが、本報告の実験で得た成果の一つである。

3.2 抽出液の吸収スペクトル

各材料の水煮煎抽出液を70%エタノール液で適宜に希釈し、その可視吸収スペクトルを調べた。

まず、ブータン茜の葉と日本茜の葉を図2で比べたが、ブータン茜の葉のエキスからは481.5nmと665nmの極大吸収を得た。481.5nmの吸収は、後述するようにプルプリンに基因する吸収である。665nmは、葉に含まれるクロロフィルに基因する吸収である。一方、日本茜の葉の極大吸収には662nmのクロロフィルに基づく吸収しか見当たらない。したがって、ブータン茜の葉が染材として現地で利用されていること

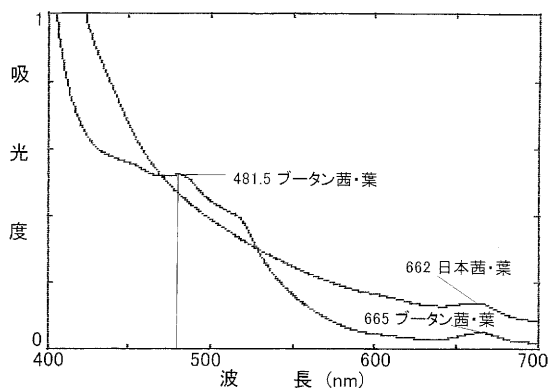


図2 茜の葉の水煮煎抽出色素の可視吸収スペクトル (70%エタノール溶液)

が充分理解できる。

一般的に茜染めの染材とされる根の部分（ブータン茜は匍匐根や地下茎を含む）を水煮煎で得た抽出色素の透過スペクトルは、図3で示すように、インド茜のスペクトル曲線と相似の関係にある。（試料の希釈度を同倍率にとったので、ブータン茜試料の方が色素濃度大）。また、日本茜のスペクトル曲線は、420nm付近を λ maxとするムンジスチンの強い吸光があるものの、赤色系色素の吸収は弱く埋没した形になっている。また、図3では示していないが西洋茜抽出液の吸光スペクトル曲線の波形と比べても、ブータン茜は全く異なっていて、ブータン茜の色素成分比はインド茜とはほぼ同じであろうと推定される。因みに、ブータン茜と日本茜の地上部は、葉柄のある四枚の葉が輪生し（内、二枚は托葉）、逆刺のある蔓状で姿が似ている。しかし、ブータン茜の葉は乾燥すると、写真1、2で示したように、葉裏が赤みに色づくほど茜色素を多く含んでいて、採集現地では茜染めの染材に使われ、日本茜にない特徴を持っている。写真3で示したように、ブータン茜は日本茜と地上部の形状に共通点が多く、近縁の植物であることを想定させるが、組織内の色素成分はインド茜に近いことがうかがわれるので、日本茜とは別種のものとするのが妥当である。

図4には、ブータン茜のクエン酸水煮煎で得た抽出物の透過スペクトルを示した。454.5nm、481.5nmに λ maxがあり、519nmにshoulderがあるが、中原¹⁾によると、プルプリンの λ maxは、454nmと485nm、519nmにあるとされているので、図4では多量のプルプリンが検出されていることを示している。

前報³⁾では、日本茜の染色において、色素抽出にクエン酸の添加が効果的であることを述べた。ブータン茜は赤み色素量が後述のように非常に多いので、その必要は

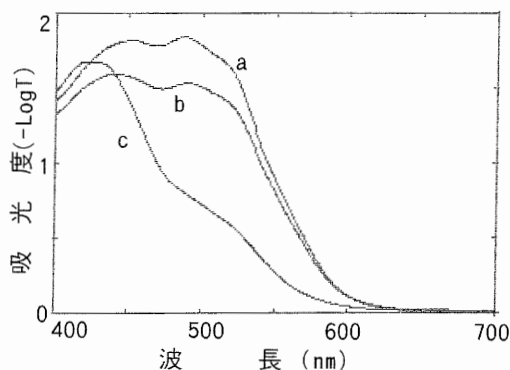


図3 熱煮煎抽出色素（70％エタノール溶液）の可視吸収スペクトル図
（a：ブータン茜、b：インド茜、c：日本茜）

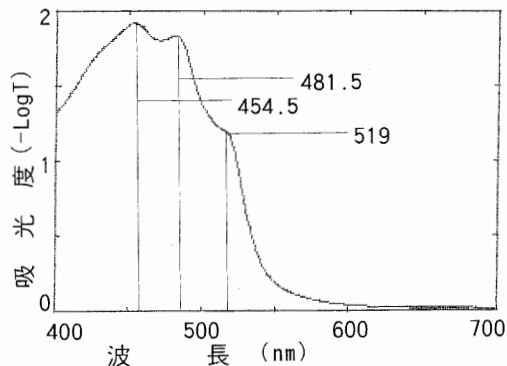


図4 0.1％クエン酸水溶液により煮煎抽出されたブータン茜色素の可視吸収スペクトル図

ないが、図4は、クエン酸を添加して抽出するとプルプリンの色特性がよりいっそう強調されることを示している。

3.3 抽出液中の色素量

次に、各種茜抽出液中のアントラキノン色素量を、式（1）から計算して求め、染材量に対する総量として表2に示した。

表2の結果をみると、本研究で用いたブータン産茜の色素量は、他の茜に比べて突出して多い。日本茜とインド茜の色素量はほぼ同じであった。ただし、この表の値はアントラキノン色素の総量であるため、着色可能な色素と区別する必要がある。また、クエン酸水による煮煎抽出では、色素総量が減少しているが、この原因についてはよくわかっていない。

表2 抽出液中のアントラキノン色素量（染材重量に対する g/kg 値）

	水煮煎抽出	クエン酸水煮煎抽出
日本茜	8.6	5.2
ブータン産茜	19.8	11.1
インド茜	8.1	

3.4 染色布の色

まず、染色布表面の反射光スペクトルを図5に示した。図5で見るように、日本茜の葉のエキスで染めた布は、黄色みの白布に過ぎないことがうかがえる。

ブータン茜の葉と茎それぞれのエキスで染めた布は、互いに似たような波形を示すが、根*で染めた布は、葉・青茎よりも赤み寄りを示し、さらに濃色である。それらの葉や茎は日本茜の場合と全く異なって、染めた色合いは根*に近いことがうかがえた。(ブータン茜の根*は、地下茎や匍匐根が占める)

なお、図5の染色に用いたブータン茜の青茎の横断面を写真9に示した。この写真で見るように、青茎の内部にも茜色素の存在が示されていて、日本茜の場合とは異なっている。

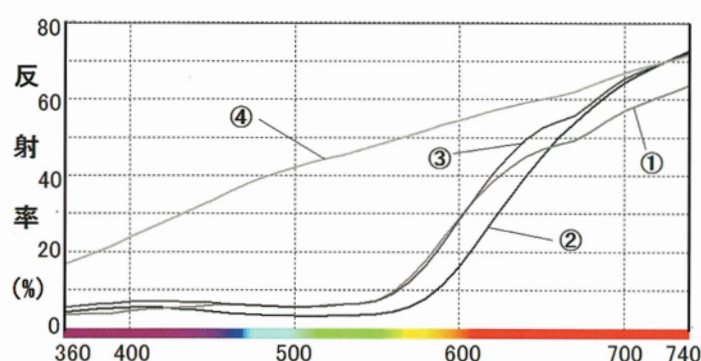


図5 抽出エキスで染めた絹布表面の反射スペクトル

- ①ブータン茜の根 ②ブータン茜の葉
- ③ブータン茜の青茎 ④日本茜の葉



写真9 ブータン茜の青茎

次に、オオアカネを染材とし、水煮煎と、クエン酸0.1%水溶液で煮煎抽出した液により、明礬媒染した被染布を染めた結果の表面色の $L^*a^*b^*$ 色度を図6に示す。

染色温度を60～90℃の各段階にとり、7分間染め、水煮煎液で染めた場合と、クエン酸水で煮煎抽出した場合を比較した。クエン酸水による場合は何れの温度でも赤みが多くなるので、赤色系色素がクエン酸によって多く抽出されたことがわかる。また、染色温度が高いほど赤みになる。一部の例を除いて茜の黄色系色素が比較的低い温度で染着しており、高温になるにしたがって赤くなるので赤色系色素と座席を入れ替わるストライキングアウト現象が生じている可能性がある。

茜染めが高温で染める方が良いと言われてきたのは、そのような理由によると思われる。

また、次に、水煮煎抽出による各種茜の抽出液を用い、染材量100% owf として可溶性酢酸アルミニウムで媒染した絹布を90～95℃で染めた場合の染色布の表面色を図7に示した。

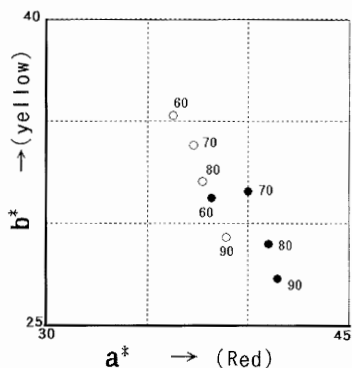


図6 オオアカネから抽出した色素で染めた絹布の色（先媒染は明礬）

○：水煮煎抽出液
●：0.1%クエン酸水抽出液
60、70、80&90：染色温度（℃）

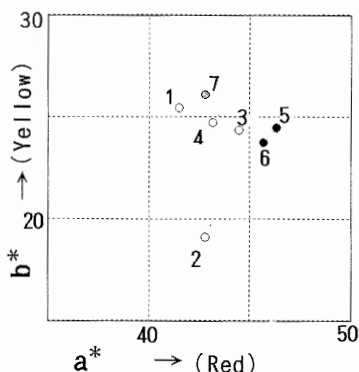


図7 各種茜から抽出した色素で染めた絹布の色（先媒染は可溶性酢酸アルミ）

染色温度90～95℃
1. 日本茜 2. ブータン茜 3. インド茜 4. 西洋茜 5. ブータン茜
6. インド茜 7. ブータン茜伝統染色法
○：水煮煎抽出液
●：0.1%クエン酸水煮煎抽出液

図7でみると、ひときわ赤みが少ない色は日本茜による染色布である。また、インド茜もブータン茜も、クエン酸水溶液による煮煎抽出液で染めた布は、赤みが増しているのがわかる。

なお、写真10で見ると、ブータン茜で染めた布はインド茜によるものと比べて若干の黒みがあり濃く見える。その傾向は染材量を増すにしたがって増加する傾向があり、染材中に含まれる鉄分を半定量法でしらべると、ブータン産茜には Fe^{2+} イオンとして約0.04%の量が含まれていた。その量はインド茜、日本茜の2倍程度であったので、鉄イオンの影響である可能性がある。

茜生育地の土壌成分に鉄分が多いためか、茜色素と錯結合して持ち込まれた鉄分量であったか、のいずれかの可能性が考えられる。

なお、写真11には、ブータン茜の茎と葉で染めた絹布を示す。

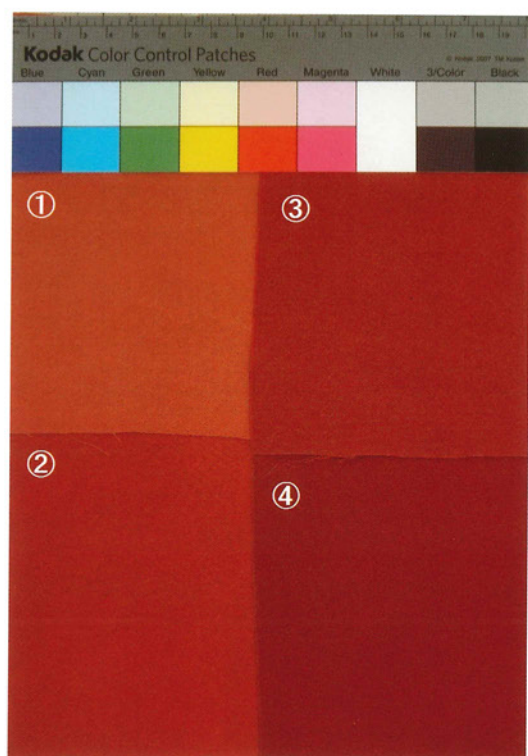


写真10 茜による染色絹布

- ① 日本茜 100% owf
- ② インド茜 100% owf
- ③ プータン茜 100% owf
- ④ プータン茜 200% owf



写真11 プータン茜の葉と青茎による染色絹布 (100% owf)
(左) 青茎
(右) 葉

4. 総括

プータン産茜の根*（地下茎、匍匐根）と葉・青茎、および日本茜、インド茜の色素成分について調べ、染色性を比較検討した。その結果、プータン産茜の根*の色素構成はインド茜に近く、熱水煮煎で抽出されるアントラキノン系色素量は4.7%に達した。クエン酸水溶液煮煎では、その多くが赤色色素のプルプリンとして検出された。日本茜の茎や葉には茜色素が含まれないが、プータン産茜は青茎や葉にも多くの茜色素が存在して茜色を染めることから、地上部の外見が日本茜に酷似するものの、互いに別種であることの証拠を確かめた。

また、日本茜、プータン茜を問わず、クエン酸を添加して茜染材を煮煎すると赤みの多い茜色を染めた。

謝 辞

材料のブータン産茜の根・茎と葉、および、副材料のブータン産のゼム、コマンなどを提供して下さったブータン漆工芸研究家、北川美穂博士に深甚の謝意を表します。また、覚誉会事務局と指月林職員の方々には茜の栽培に尽力いただきましたことについて深く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 中原清士；文部省科研費総合研究報告（代表者：林孝三）、pp.27-32（1969）
- 2) 麓 泉；葆光、No.19、PP.13-22（2008）
- 3) 麓 泉；葆光、No.23、pp.3-17（2012）
- 4) 麓 泉；葆光、No.19、pp.3-17（2012）
- 5) 久保淳子；ブータン染織の旅レポート、p.9（2001）
- 6) NHKBS 放送；アジア染織紀行（1998.2）
- 7) 綿岡 勲；繊維学会誌、68、No.6、P176-P179（2012）
- 8) 坂田佳子、片山 明；日本蚕糸学雑誌、65、No.1、pp.39-44（1996）
- 9) 曾根健夫；（財）覚誉会・繊維染色研究所論文集、No.9、pp.11-16（1997）
- 10) 高木 豊；日本化学雑誌；82、No.11、pp.132-133（1961）

[付記] 本報の内容の一部は、繊維学会第51回染色化学討論会（2012年9月26日、福井大学）において発表した。

ミセスにおける天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金染めに関する嗜好研究

徳 山 孝 子

1. 緒 言

金色は昔から憧れられ、影響力を与える色であるが、人々のイメージする黄金色は純正金箔とはかけ離れた色度と色調であると認識されている。

今までの研究では、人々がイメージする黄金色は、どのような染料で染めた織物を黄金色と認識しているかを20代を対象に官能検査を用いて検討した。その結果、天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金染めをした試料は、黄金色に見える織物は、Y29、SAFFRONに染めた試料であり、黄金色に見えない試料はY38、Y42、O56に染めた試料であった。黄金色に見える試料は、緑みの黄に近い色と赤みの黄に近い色の二通りの傾向に分かれることがわかった。1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定では、黄金に見える織物はY38、O56、Y42に染めた試料であった。黄金色に見えない織物は、Y29、SAFFRONに染めた試料であった。黄金色に見える試料は、標準黄金色のGOLDに近い色相であった。このことから被験者は、黄金色を別な色に判定するのではなく、標準黄金色の色相に近い色を判別する能力があることがわかった¹⁾。このことから年齢によって色の見え方は異なるのかどうかを研究する必要があると考えた。

そこで今回は、被験者の年齢を40代、50代、60代に分けて人々がイメージする黄金色は、どのような染料で染めた織物を黄金色と認識しているのかを視覚による官能検査を用いて判断することを目的とした。ここでの官能検査は、黄金色に見える、見えない感判定によりシェッフエの一対比較法を用いて報告した。

2. 方 法

2.1. 提示刺激

判定に用いる試料は、緯糸の天蚕糸、経糸の家蚕糸の交織布を黄金色に染めた各5種類である。5種類の試料は、次の染料で染めたものである。尚、各5種類の試料は、麓氏が染色したものである²⁾。

1) Y29 : Suminol Fast Yellow 2GP (C.I Acid Yellow 29)

2) Y42 : Suminol Milling Yellow MR (C.I Acid Yellow 42)

3) O56 : Suminol Milling Yellow MR

Suminol Milling Orange SG (C.I Acid Orange 56)

4) SAFFRON : サフラン雌蕊

5) Y38 : Suminol Fast Yellow O (C.I Acid Yellow 38)

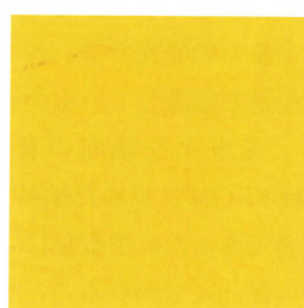
標準黄金色は、金沢市のカタニ産業（株）から、金上澄24K 金箔を購入し、両面テープを用いて台紙に貼り付け、黄金色の標準色とした。標準黄金色は、「GOLD」で示した。



試料 1) Y29



試料 2) Y42



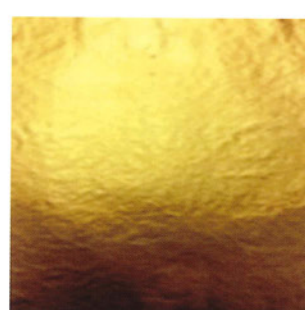
試料 3) O56



試料 4) SAFFRON



試料 5) Y38



試料 GOLD(標準黄金色)

染色した試料布の表面色の測色には、分光測色計（MINOLTA CM-600d）により、 $L^*a^*b^*$ 値を測定した（表1）。

まず、 a^* 値と b^* 値から、色度図を作図して図1に、 L^* 値と C^* 値から色調図を作図して図2に示した。

表1 L*a*b*値

データ名	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	C*
Y29	80.82	-2.45	75.12	75.16
Y42	77.84	6.67	77.51	77.80
O56	76.61	9.75	71.47	72.13
SAFFRON	74.04	16.33	73.13	74.93
Y38	76.74	10.94	77.51	78.28
GOLD	88.73	7.13	37.32	37.99

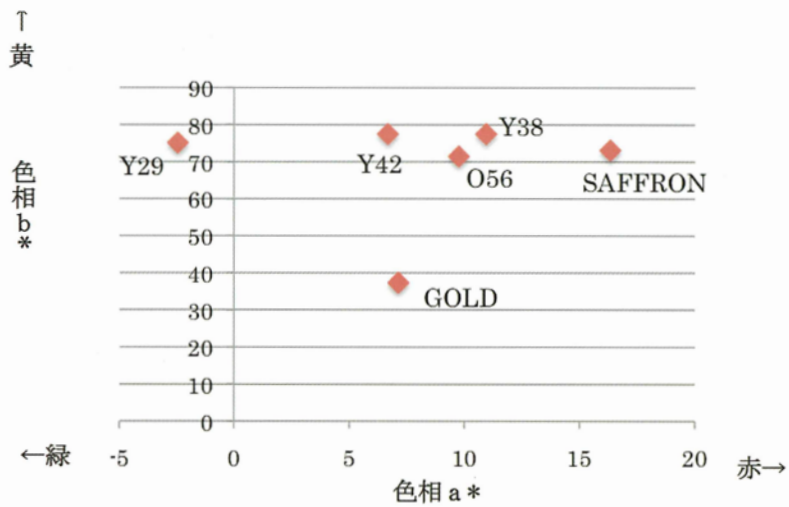


図1 色度図

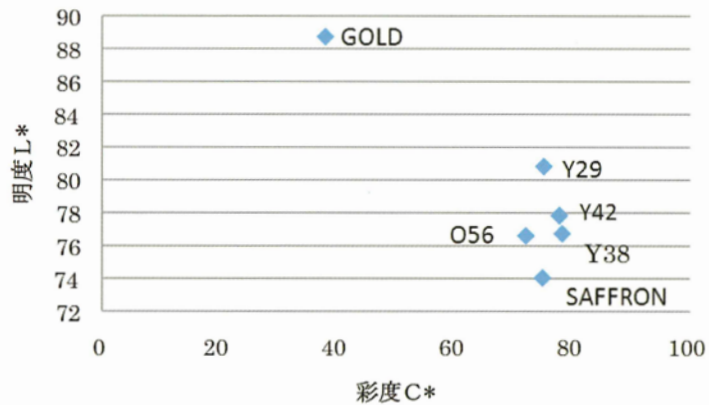


図2 色調図 (L*は明度、C*は彩度に相当する)

2.2. 判定方法

判定は、黄金色に見える、見えない感の判定を実施した。判定方法は、5 試料を用いて、シェッフェの一対比較法により7段階で評価した。一対比較法として、各対の比較で往復比較を行なうことを許したため比較順序は考えず、かつ一人の被験者が全ての比較を行なった。評価法は「非常に見える」「かなり見える」「少し見える」「どちらでもない」「少し見えない」「かなり見えない」「非常に見えない」までの7段階とした。この7段階の判定は、データ分析のために順に3～-3の評点付けした。

黄金色に見える、見えない感の判定の被験者の年齢は40代、50代、60代の女性、各50名、合計150名であった。

2.3. 実験方法

実験方法は、黄金色に見える、見えない感判定をした。黄金色に見える見えない感判定はシェッフェの一対比較法を用いて実験する。5種類の試料は、両面テープを用いて台紙に貼り付けた。テーブルの上に試料①、試料②を置き、被験者は試料②に対して試料①の黄金色に見える、見えない感の判定を行った。今回行った一対比較では、順序効果を考えないので、判定方法ごとの評価を行う試料の組み合わせは15通りとなる。

- 1) サンプル②に比べてサンプル①が「非常に見える」 + 3点
- 2) サンプル②に比べてサンプル①が「かなり見える」 + 2点
- 3) サンプル②に比べてサンプル①が「少し見える」 + 1点
- 4) サンプル②に比べてサンプル①が「どちらでもない」 0点
- 5) サンプル②に比べてサンプル①が「少し見えない」 - 1点
- 6) サンプル②に比べてサンプル①が「かなり見えない」 - 2点
- 7) サンプル②に比べてサンプル①が「非常に見えない」 - 3点

2.4. 統計解析

シェッフェの一対比較法を用いて、黄金色感に関する官能評価を行なった結果から、判定方法ごとに芳賀の変法³⁾を用い分散分析を行ない、試料の間に被験者が黄金色に見える、見えない感の差を感じたかどうかを検討した。各試料5種類の相対的な黄金色感尺度を示す数値として、この手法のなかで算出される平均嗜好度を用い示した。なお、 t 個の試料を比較し、順序を考えずに各対を n 回ずつ比較した。

$$\text{平均嗜好度} \quad \hat{\alpha}_i = \frac{1}{tn} x_{i..} \quad (1)$$

$$\text{組み合わせの効果} \quad \hat{\gamma}_{ij} = \frac{1}{n} x_{ij.} - (\hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_j) \quad (2)$$

各効果の平方和は次式により計算した。

$$S_{\alpha} = \frac{1}{tn} \sum_i x_{i..}^2 \quad (3)$$

$$S_{\gamma} = \frac{1}{t} \sum_l \sum_{i>j} x_{ij.}^2 - S_{\alpha} \quad (4)$$

自由度は、主効果 (S_{α}) ; $t-1$, 組み合わせ効果 (S_{γ}) ; $(t-1)(t-2)/2$ とした。

分散分析の結果、主効果が有意になったら、 $(\hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_j)$ の信頼区間を求め、どの α_i 間に差があるかを確認した。

まず、次式によってヤードスティック Y_{α} を計算した。

$$Y_{\phi} = q_{\phi} \sqrt{\hat{\sigma}^2 / tn} \quad (5)$$

次に、次式によって信頼区間を求めた。

$$\hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_j - Y_{\phi} \leq \alpha_i - \alpha_j \leq \hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_j + Y_{\phi} \quad (6)$$

3. 実験結果

3.1. 黄金色に見える、見えない感判定の分散分析結果

黄金色に見える、見えない感判定により得られたデータから、黄金色に見える、見えない感に違いがあるかどうかを確かめるために分散分析を行なった(表2、表3、表4)。その結果、黄金色に見える、見えない感判定の主効果は、黄金色に見える、見えない感判定において高度に1%有意であった。また組み合わせ効果は、40代、60代において黄金色に見える、見えない感判定において有意でなかった。このことから黄金色に見える、見えないに対して人は黄金色に染めた試料からなんらかの影響を受けて判定していることがわかった。50代の組み合わせ効果は、黄金色に見える、見えない感判定において有意であった。このことから試料の組合せがあるものの黄金色に見える、見えないに対して人は黄金色に染めた試料からなんらかの影響を受けて判定していることがわかった。

表2 年齢40代の黄金色に見える、見えない感判定の主効果、組み合わせ効果のF値
(**は危険率1%で有意を示す。)

	F 値	F _{0.01}
主効果 (S _a)	30.807**	5.63
組み合わせ効果 (S _y)	2.701	3.69

表3 年齢50代の黄金色に見える、見えない感判定の主効果、組み合わせ効果のF値
(**は危険率1%で有意を示す。)

	F 値	F _{0.01}
主効果 (S _a)	88.976**	5.63
組み合わせ効果 (S _y)	4.935**	3.69

表4 年齢60代の黄金色に見える、見えない感判定の主効果、組み合わせ効果のF値
(**は危険率1%で有意を示す。)

	F 値	F _{0.01}
主効果 (S _a)	42.495**	5.63
組み合わせ効果 (S _y)	1.058	3.69

3.2. 黄金色に見える、見えない感判定の平均嗜好度の結果

図3に年齢40代の黄金色に見える、見えない感判定、図4に年齢50代の黄金色に見える、見えない感判定、図5に年齢60代の黄金色に見える、見えない感判定の平均嗜好度の結果を示す。横軸は、5試料である。縦軸は各黄金色の違いに対する黄金色に見える、見えない感尺度値としての平均嗜好度である。縦軸は「黄金色に見える」、「黄金色に見えない」を使用し、値が1.4に近いほど「黄金色に見える」と感じ、値が-1.4に近いほど「黄金色に見えない」ことを意味している。

黄金色に見える、見えない感判定の各試料は、試料に対して「黄金色に見える、見えない」を感じていた。

年齢40代は試料のY42、O56、Y38は、プラス側にあり黄金色に見えると感じ、試料のY29、SAFFRANはマイナス側にあり黄金色に見えないと感じていた。一番黄金色に見える試料はY42、次にY38、次にO56であった。黄金色に一番見えない試料は、Y29、次にSAFFRANであった。

年齢50代は試料のO56、SAFFRAN、Y38は、プラス側にあり黄金色に見えると感じ、試料のY29、Y42はマイナス側にあり黄金色に見えないと感じていた。一番黄金色に見える試料はO56、次にSAFFRAN、次にY38であった。黄金色に一番見えない

黄金色に見える

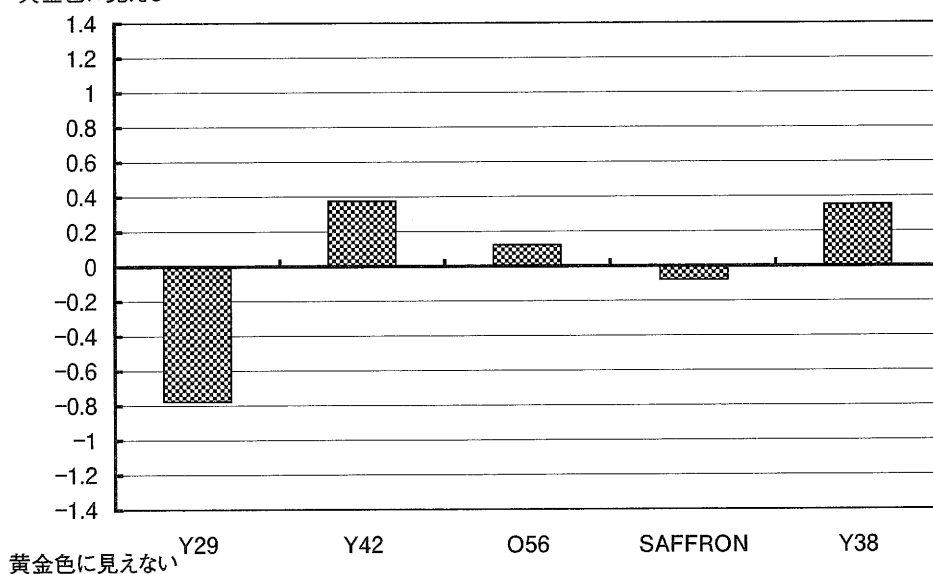


図3 年齢40代の平均嗜好度（黄金色に見える、見えない感判定）

黄金色に見える

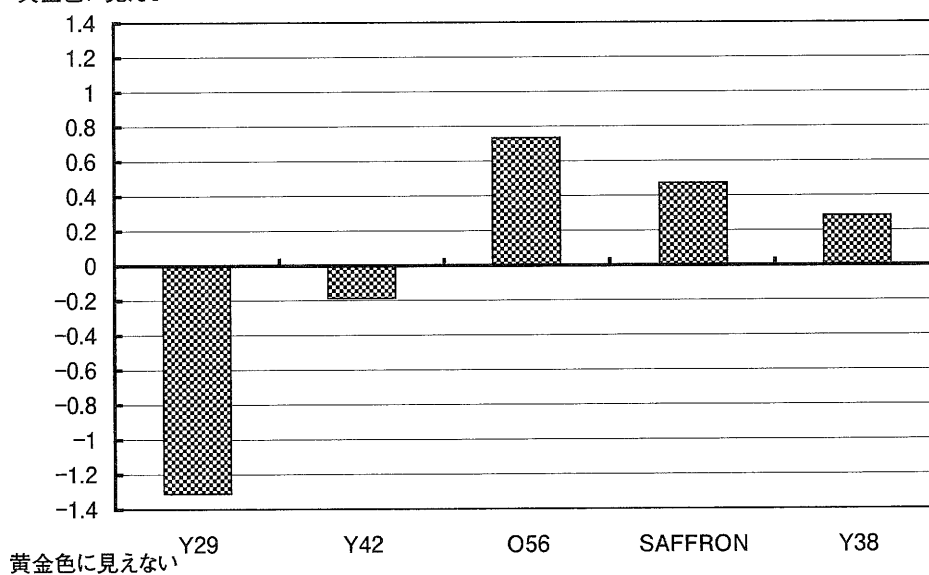


図4 年齢50代の平均嗜好度（黄金色に見える、見えない感判定）

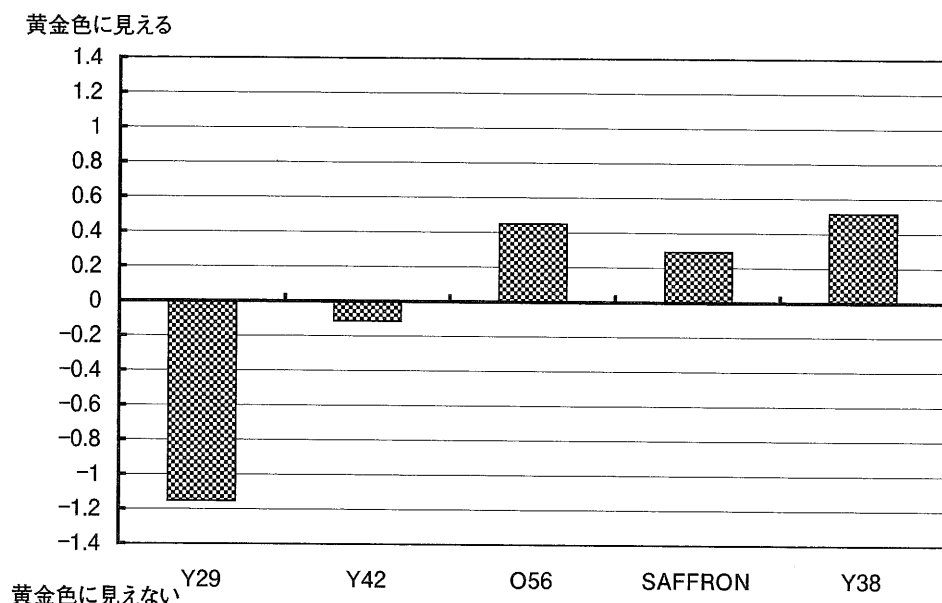


図5 年齢60代の平均嗜好度（黄金色に見える、見えない感判定）

い試料は Y29、次に Y42であった。

年齢60代は試料の O56、SAFFRON、Y38は、プラス側にあり黄金色に見えると感じ、試料の Y29、Y42はマイナス側にあり黄金色に見えないと感じていた。一番黄金色に見える試料は Y38、次に O56、次に SAFFRON であった。黄金色に一番見えない試料は Y29、次に Y42であった。

4. 年齢40代、50代、60代における黄金色に見える、見えない感判定の考察

天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金染めをした試料は、私達の視覚に影響を及ぼしていることがわかった。このことから視覚による官能検査を用いて年齢40代の黄金色に見える織物は、Y42で染めた試料、次に Y38、O56で染めた試料であった。黄金色に見えない織物は、Y29、SAFFRON で染めた試料であった。黄金色に見える Y42、Y38の試料は、標準黄金色に近い黄であった。年齢20代の黄金色に見えない結果と同じ結果であった¹⁾。このことから年齢40代は、年齢20代の結果と逆の結果であり、年代によって黄金色に見える色が異なることがわかった。年齢40代は、緑みの黄と赤みの黄の両極端にかけ離れた色を黄金色ではないと判断したことがわかった。年齢50代の黄金色に見える織物は、Y38、SAFFRON、O56であり、年齢60代は SAFFRON、O56、Y38と同じ結果であった。下中氏⁴⁾は「金色はわずかに赤みのある深い黄色、金のよ

うな色」と言われている。今回用いた黄金に見える織物は、SAFFRONの赤みかった黄の結果から下中氏の「赤みのある深い黄」という通説を支持する結果となった。年を重ねると赤みの深い黄を黄金色と判断することがわかった。

5. 結 論

年齢40代、50代、60代と年齢を重ねるごとに人々がイメージする黄金色は、どのような染料で染めた織物を黄金色と認識しているのかを視覚による官能検査を用いて検討した。

1) 天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金染めをした試料は、私達の視覚に影響を及ぼしていることがわかった。このことから年齢40代の黄金色に見える織物は、Y42、Y38、O56で染めた試料であり、黄金色に見えない試料はY29、SAFFRONで染めた試料であった。年齢50代の黄金色に見える織物は、O56、SAFFRON、Y38で染めた資料であり、黄金色に見えない試料はY29、Y42で染めた試料であった。年齢60代は、O56、SAFFRON、Y38で染めた試料であった。年齢50代と60代は、同じ結果であった。

2) 年齢40代は、Y42、Y38、O56が黄金色に見えるに対して、20代は黄金色に見えないという反対の結果となった。このことから40代を境に黄金色の見え方が異なることがわかった。

3) 年齢50代、年齢60代は同じ結果となり、年を重ねるごとに赤みの深い黄を黄金色に見えることがわかった。

謝 辞

本論文の実験試料提供について、覚誉会繊維染色研究所の所長、麓泉先生に対し厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 徳山孝子：天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金色染めに関する嗜好研究、葆光第23号（2012年）、覚誉会繊維染色研究所、p.19-28
- 2) 麓泉：天蚕糸と家蚕糸の交織織物を用いた黄金色染めの研究、葆光第22号（2011年）、覚誉会繊維染色研究所、p.39-46
- 3) 芳賀敏郎：Schefféの方法の変形、日科技連官能検査研究会資料 R-44、1962年
- 4) 下中直人：日本の色、株式会社平凡社、2006年

タンパク質繊維の銀粒子加工—銀塩写真技術の応用

上 甲 恭 平

1. 緒 言

ナノテクノロジーという言葉聞くようになって久しい。繊維分野においても「ナノ」を冠とした加工も行われている。ナノテクノロジーとは、微細な世界を取り扱う技術のことであり、ナノの大きさ（数10nm～100nm）の原子・分子レベルで起きる現象を自在に操作・制御することによって、これまでになかった機能や性質をもった物質を作り出すことであると言われている。

繊維に使われているナノテクノロジーには、ナノファイバー、ナノコーティング、ナノ粒子加工などが挙げられる。今回は、ナノ粒子加工の一つである銀粒子加工を取り上げた。ナノ金属が応用された製品は昔からある。その一つに赤色のステンドグラスがあるが、これには金の微（ナノ）粒子が含まれている。繊維加工においても、同様にナノ金属粒子の応用が試みられ、各種金属コロイドを利用した染色機能加工が行われてきた。これまでのナノ金属粒子による染色加工には、ナノ金属粒子を均一に分散させた金属コロイド溶液の作製が不可欠であるが、均一な分散溶液の作製は簡単とは言いがたい。

そこで、金属コロイド溶液を使用せずに繊維内で金属粒子を形成させる方法として、銀塩写真で知られているハロゲン化銀の光還元法の応用を試みることにした¹⁾。本年度は、タンパク質繊維（羊毛、絹）を硝酸銀と塩化ナトリウムにより処理した後、光照射により銀粒子を析出させる方法について検討する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料には、絹布・綿布・羊毛布を用いた。

2.2 試薬

試薬としては、硝酸銀（ AgNO_3 ）、塩化ナトリウム（ NaCl ）、亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）、チオ硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）、25%アンモニア水（ NH_3 ）、の試薬品を、

現像液、定着液は市販品（富士フイルム製）を使用した。

2.3 処理方法

2.3.1 硝酸銀浸漬処理

所定濃度の硝酸銀（式量：169.89g）水溶液を調整した後、恒温槽で30℃に調温する。あらかじめ試料である絹布、綿布、羊毛布を煮沸処理にて膨潤させておき、膨潤させた試料を軽く水気をとった後、硝酸銀水溶液に投入し30分間浸漬処理する。処理後、試料を取り出し蒸留水でよく洗い、乾燥させる。

2.3.2 塩化ナトリウム浸漬処理

所定濃度の塩化ナトリウム水溶液を調整し、恒温槽で30℃に調温する。その調温溶液に湿潤させた硝酸銀処理試料を投入し、30分間浸漬処理する。処理後、試料を取り出し蒸留水でよく洗い、乾燥させる。

2.3.3 光照射

室内蛍光灯（夜間は消灯）のもと5日間放置する。

2.3.4 還元処理

亜硫酸ナトリウム10gを蒸留水100mlに溶解し、この亜硫酸水溶液を恒温槽で30度に調温した後、光照射試料を投入して30分間処理する。処理後よく水洗する。

2.3.5 アンモニア処理

25%のアンモニア水を一定量はかりとり、蒸留水を加え10%のアンモニア水溶液をつくる。アンモニア水溶液を電熱器で加熱する。沸騰直前に試料を投入して10分間試料の様子を観察する。10分後溶液から引き上げ蒸留水で洗い、水気を取り自然乾燥させる。

2.3.6 チオ硫酸ナトリウム処理

チオ硫酸ナトリウム36gを蒸留水100mlに溶解し、このチオ硫酸水溶液を恒温槽で30度に調温した後、光照射試料を投入して30分間処理する。処理後よく水洗する。

2.3.7 市販試薬による現像・定着処理

50℃の温湯500mlに現像主剤（メトール等をむ）、助剤（ホウ酸ナトリウム等を含む）を加え攪拌させ完全に溶解させる。次に蒸留水100mlを加え全量を600mlにする。そのうち200mlをビーカーに取り、恒温槽で液温を40度に調温し、光照射試料を投入し、8分間放置する。その後定着処理を行う。定着液 [パンフィックス S]（チオ硫酸ナトリウム等を含む）50mlに蒸留水100mlを加え溶解し、現像液処理した試料布を定着液に40秒間浸漬した後、水洗、乾燥させる。

2.4 処理繊維表面色の測定

各処理試料の表面色を同時測光方式分光色差計 SA4000（日本電色工業株式会社製）を用いて、試料繊維表面の反射率を測定する。測定結果は得られた反射率を Kubelka-Munk 関数により表面染色濃度を表す K/S 値に変換して K/S-波長曲線として表した。

3. 結果と考察

3.1 硝酸銀単独処理

まず、硝酸銀単独処理布における光照射による粒子析出挙動について検討した。図1は、絹布、羊毛布および綿布に硝酸銀処理／水洗／乾燥／光照射処理を行った後のサンプルとその K/S-波長（ λ ）曲線を示したものである。

図1に示した各サンプルでは、綿布のみが灰色を呈し、羊毛、絹布では黄変している。硝酸銀は感光性があり、黒く変色することはよく知られていることから、綿布には銀粒子が析出しているものと考えられる。しかし、羊毛、絹布では銀イオンは構成タンパク質のカルボキシル基あるいは酸性側鎖基と反応してイオンの状態で存在していると考えられる。したがって、この黄変は吸着した銀イオンあるいは硝酸イオンが光照射にともない何らかの反応を引き起こしたものと推察されるが、この点については後ほど議論する。

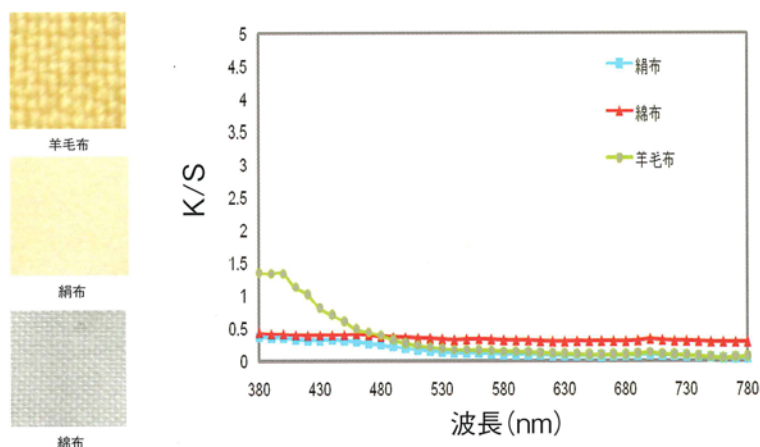


図1 硝酸銀処理／水洗／乾燥／光照射処理した各種処理布サンプルとその K/S- λ 曲線

3.2 硝酸銀／塩化ナトリウム処理

次に、硝酸銀処理後に塩化ナトリウム処理を施し光照射した場合の結果を図2に示す。この結果、硝酸銀単体処理の光照射で黒い粒子が析出した綿布では、K/S- λ 曲線から明らかなように着色が見られない。この現象は、単に綿繊維内の硝酸銀濃度が低下したことによるものであり、塩化ナトリウム溶液中に吸着銀イオンが溶出したことになる。

それに対して、単独処理で黄色に着色した絹布および羊毛布では、絹布は紫がかったネズミ色に、羊毛布では紫がかった濃い黄土色に着色した。このK/S- λ 曲線を比較するといずれも580nmをピークとする吸収がみられ羊毛布では絹布とは違い380nm付近の吸収があることがわかる。この吸収は硝酸銀単独処理での羊毛布のK/S- λ 曲線で見られた380～480nmの吸収に相当しており、絹布で見られる580nmをピークとする吸収が、塩化ナトリウム処理により羊毛および絹繊維内で生成した塩化銀の光照射による銀粒子のプラズモン吸収によるものと考えられる。

ところで、硝酸銀は羊毛や毛髪などのケラチン繊維の透過電子顕微鏡観察のための金属染色に用いられる。Gummer²⁾ は、毛髪を硝酸銀の処理条件を変えることで構成タンパク質との反応性あるいは沈着挙動が異なることを詳細に報告している。図3は、塩化ナトリウム水溶液で室温にて2分処理後水洗、乾燥し、引き続き硝酸銀水溶液で2分処理して繊維内部に不溶性の塩化銀を生成させ、水洗乾燥した後、光照射させた毛髪断面の透過電子顕微鏡（TEM）写真である。この写真はキューティクル細胞（Cu：右半分）とコルテックス細胞（Cx：左半分）部分を撮影したものであるが、

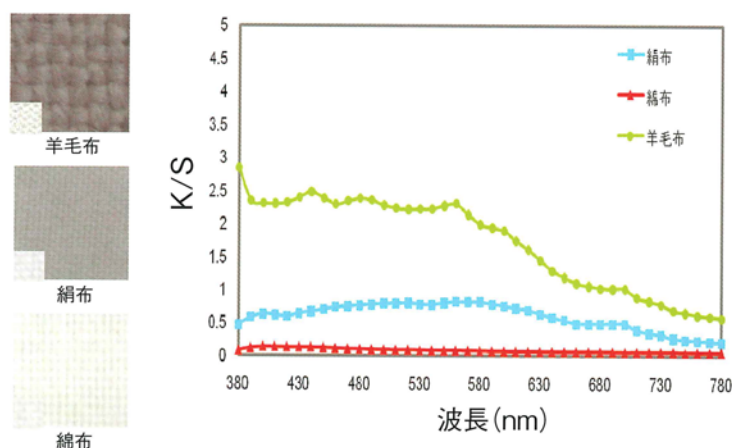


図2 硝酸銀処理／水洗／塩化ナトリウム／水洗／乾燥／光照射処理した各種処理布サンプルとそのK/S- λ 曲線



図3 塩化ナトリウム (2 分) / 硝酸銀 (2 分) / 光照射処理毛髪断面の TEM 写真

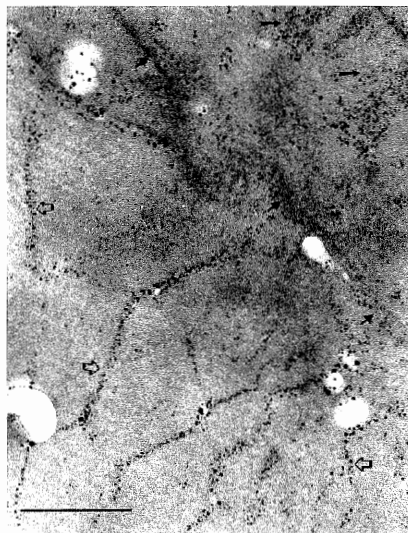


図4 塩化ナトリウム (30分) / 硝酸銀 (30 分) / 光照射処理毛髪断面の TEM 写真

TEM で観察する際に通常行われる金属染色がされていないためコントラストが低く構成組織の形態的な判別は難しい。しかし、Cu-Cu 間細胞膜複合体 (Cu-CuCMC)、Cx-CxCMC およびマクロフィブリル間物質が黒っぽい幅のある線像で観察される。この黒っぽく見えるのは金属銀によりものであり、粒子の大きさによって黒い影のように見える部分と粒子状に見えるものと識別できる。さらに、図4はそれぞれの処理を30分とした毛髪の断面写真であるが、CMC 内のおよびマクロフィブリル間物質での銀粒子濃度が増加している様子が観察される。

Gummer の結果を参考にすると、羊毛繊維の場合も一連の処理により生成した銀粒子は主に CMC に沈着しているものと考えることができる。

3.2.1 硝酸銀濃度と着色度との関係

次に、硝酸銀濃度を変えた場合の着色挙動について検討した。図5に、0.0005%～0.01%まで変化させた5種類のサンプルとそのK/S- λ 曲線を示した。なお、塩化ナトリウム溶液は10%溶液を用いた。

まず、絹布であるが、各サンプルの着色度の比較では濃度の増加とともに着色度が増加しているが、その差をわずかである。このことはK/S- λ 曲線からも確認できる。一方、羊毛布でも濃度が増加にともない着色度は増加している。しかし、0.005%と0.01%との値が逆転しており、0.05%ではほぼ着色度としては飽和すると考えられる。

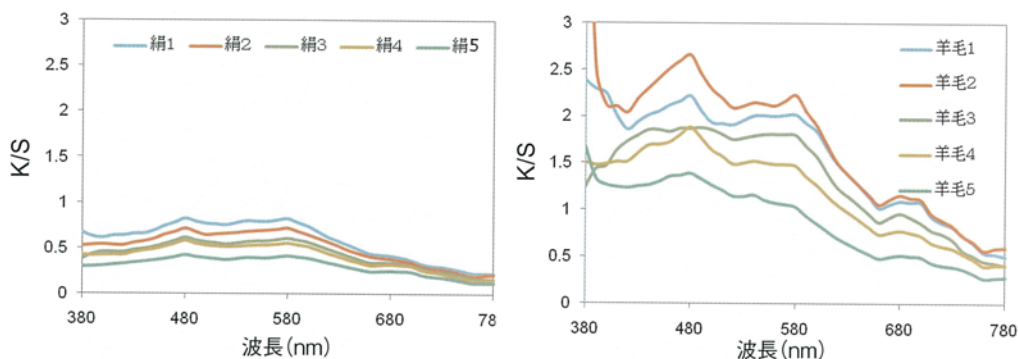


図5 硝酸銀濃度と硝酸銀処理／水洗／塩化ナトリウム／水洗／乾燥／光照射処理した各種処理布サンプルとその K/S- λ 曲線との関係

また、絹布の K/S- λ 曲線と羊毛布のそれを比較すると、羊毛布の場合に480nm のピークが580nm のピークよりも高くなるのがわかる。この吸収の違いがサンプルの着色の違いの原因であるが、繊維内部に形成する銀粒子の形状の違いであろうと推測される。

3. 2. 2 塩化ナトリウム濃度と着色度との関係

続いて、塩化ナトリウム濃度を変えた場合の着色挙動について検討した。図6に、0.0005%～0.01%まで変化させた5種類のサンプルとその K/S- λ 曲線を示した。なお、硝酸銀溶液は0.01%溶液を使用した。

図から明らかなように、絹布では塩化ナトリウム濃度が高くなるとともに着色度が低下している、それに対して、羊毛布では K/S- λ 曲線から、この塩化ナトリウム濃

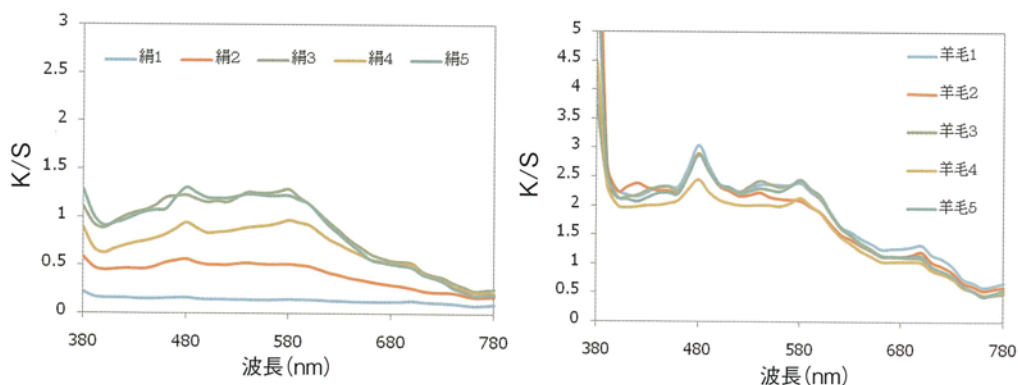


図6 塩化ナトリウム濃度と硝酸銀処理／水洗／塩化ナトリウム／水洗／乾燥／光照射処理した各種処理布サンプルとその K/S- λ 曲線との関係

度範囲では濃度は殆ど影響をおよぼしていないと見ることができる。これらの結果から、塩化ナトリウム処理での塩化ナトリウム濃度は低くする方がより有効に銀沈着を行なえると言える。

ところで、絹において塩化ナトリウム濃度が高くなるほど着色度が低下したことは、繊維に吸着していた硝酸銀が脱着したと考えられる。この現象は、図2で示した綿において殆ど着色しなかった現象と一致する。それに対して、羊毛では塩化ナトリウム処理によって脱着しないと考えられるが、この差異の理由としては、綿、絹、羊毛の内部構造の違いが関係していると思われるが、その詳細については現時点では不明である。

3.3 亜硫酸ナトリウム処理の効果

銀塩写真では通常は光照射後で生成した銀（潜核像）結晶させるために還元剤を主剤とする現像処理を行う。ここでは、現像液に多量に含まれている副剤である還元作用を発揮する亜硫酸ナトリウムによる処理効果について検討した。図7にその結果を示した。結果は図1と比べ、黒みが取れ茶味の強くなっており、銀粒子に含まれる塩化銀が水溶性の高い亜硫酸塩となり洗いだされたと考えられる。すなわち、塩化銀および銀の脱離作用として働いたと考えられる。この作用は綿布および絹布がほぼ未処理状態に戻っていることから言える。

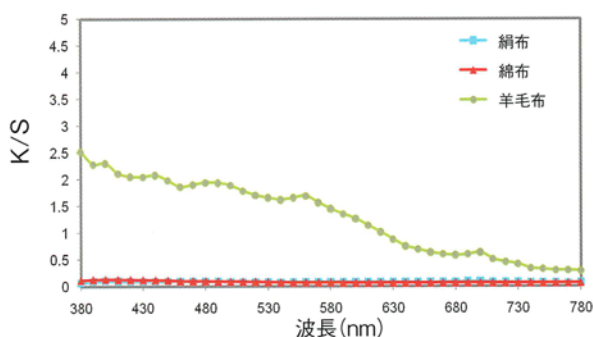


図7 硝酸銀／水洗／塩化ナトリウム／水洗／乾燥／光照射／亜硫酸ナトリウム処理した各種処理布サンプルとその K/S-λ 曲線

3.4 チオ硫酸ナトリウム処理の効果

繊維内で生成した塩化銀は水にほとんど溶けないが、チオ硫酸塩の水溶液には錯イ

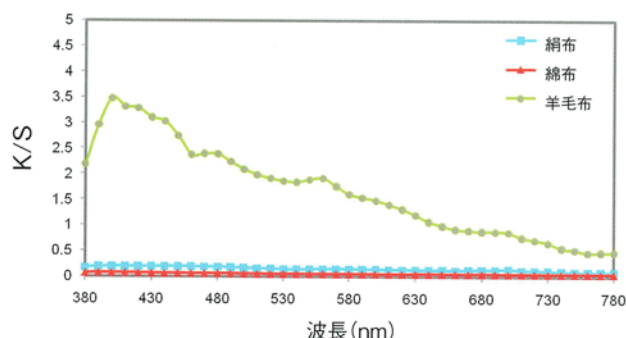


図8 硝酸銀／水洗／塩化ナトリウム／水洗／乾燥／光照射／チオ硫酸ナトリウム処理した各種処理布サンプルとその K/S- λ 曲線

オン [ビス(チオスルファト)銀(I)酸イオン $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$] を形成して溶解することが知られている。そのため、銀塩写真では定着液の主剤として使用されている。図8にチオ硫酸ナトリウム水溶液で処理布の K/S- λ 曲線を示した。図7の亜硫酸ナトリウム処理とはほぼ同様の結果が得られ、各処理布に生成した銀粒子の一部あるいは全部が錯イオンして流出することがわかる。羊毛布では流出せずに残っており他の繊維内で生成したものは粒子形状あるいは結晶性が異なることが推察される。さらに、図7との比較では、400nm 付近に吸収を持つ銀粒子形状のものは亜硫酸ナトリウムには亜硫酸塩を生成し溶出するが、チオ硫酸ナトリウムには錯イオン化し難い粒子と考えることができる。

3.5 アンモニア処理の効果

塩化銀はアンモニア水とも錯イオン（ジアンミン銀(I)イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ）となり水に溶けることが知られているので、チオ硫酸ナトリウム水溶液の代わりにアンモニア処理の効果についても調べた。

図9は「硝酸銀処理／乾燥／塩化ナトリウム／乾燥／光照射／亜硫酸ナトリウム／アンモニア処理／水洗」処理した絹布と羊毛布の写真と K/S- λ 曲線を示したものである。図から明らかなように、絹布と羊毛布では全く異なる色相を呈し、銀粒子とは異なる銀化合物による色相であると推察される。

この処理では、亜硫酸ナトリウム処理を行っているため塩化銀や銀の一部が溶出し、K/S 値がかなり低下している。さらに、K/S- λ 曲線の比較では亜硫酸ナトリウム未処理で認められた380nm 付近に吸収を持つ化合物が溶出しているが、基本的には同

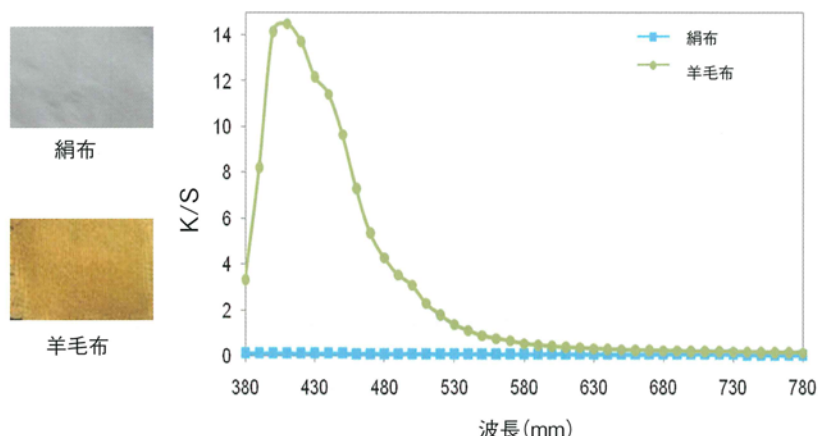


図9 硝酸銀処理／乾燥／塩化ナトリウム／乾燥／光照射／亜硫酸ナトリウム／アンモニア／水洗処理布（絹布，羊毛布）サンプルとそのK/S-λ曲線

種の化合物による発色であると言える。

この着色の原因は定かでない。繊維内においても水分環境下では塩化銀はアンモニアによりジアンミン銀(I)イオンとなると考えられる。このイオン水溶液中では無色であることから単にイオンとして存在しタンパク質との反応により発色しているのであれば絹布においても同様に発色するモノと考えられる。したがった、羊毛繊維内に沈着した銀粒子との反応が考えられるが、現時点では詳細は不明である。

3.6 市販現像・定着試薬による効果

亜硫酸ナトリウムは現像効果が認められなかったため、市販の現像および定着剤を用いて現像・定着処理効果を調べた。図10に絹布(A)と羊毛布(B)での各処理での結果をまとめた。

図10(A)の絹布の場合であるが、光照射後の現像処理では光照射資料のK/S値より著しく増加しており現像効果が認められる。しかし、定着処理を行うと未感光の塩化銀だけでなく銀もほぼ溶出してしまうことが分かる。同様に、羊毛布の場合（図10(B)）も、処理傾向は同じであるが現像による銀化の程度は高いことが分かる。このことが関係しているかは定かではないが、羊毛布の場合も定着処理によりかなりの銀が溶出するが、光照射処理のみのK/S値より高い値を示し、羊毛繊維内部に沈着していることが伺える。定着処理による絹布と羊毛布との銀の溶出の差違は、繊維内に吸着している塩化銀量の違い、および繊維の内部構造の違いによる銀粒子形状の違い

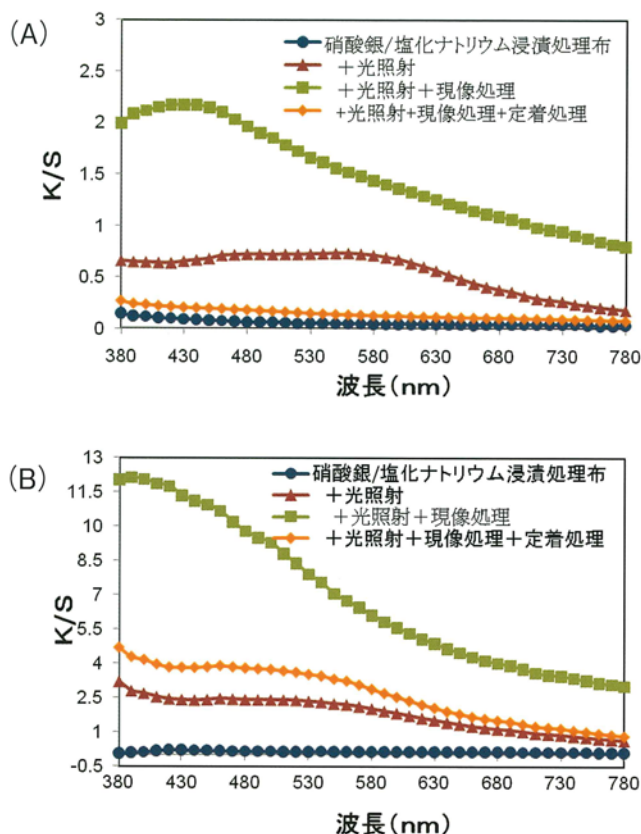


図10 硝酸銀／水洗／塩化ナトリウム／水洗／乾燥／光照射処理布（絹布(A)，羊毛布(B)）の市販現像および定着剤処理布の K/S- λ 曲線

によるものと推察される。

繊維とフィルム（印画紙）とは物理化学的特性は異なるが。以上の挙動は銀塩写真での現像・定着原理と同一原理による挙動であると言える。

3.7 水酸化ナトリウム処理の影響

塩化銀は強アルカリ（水酸化ナトリウム）処理することにより水酸化銀を経て酸化銀となることが知られており、この場合も黒化する。この処理についても試した。結果を図11に示す。

まず、絹布では塩化ナトリウム処理と同様の色に着色したが、羊毛では塩化ナトリウムのような暗灰色にはならず、緑がかった灰色となっている。この場合も絹布では、アンモニア処理と同様に銀イオンがアルカリ処理中に溶出してしたと考えられるが、羊毛布では繊維内部に酸化銀として沈着していると考えられる。通常溶液中で得られ

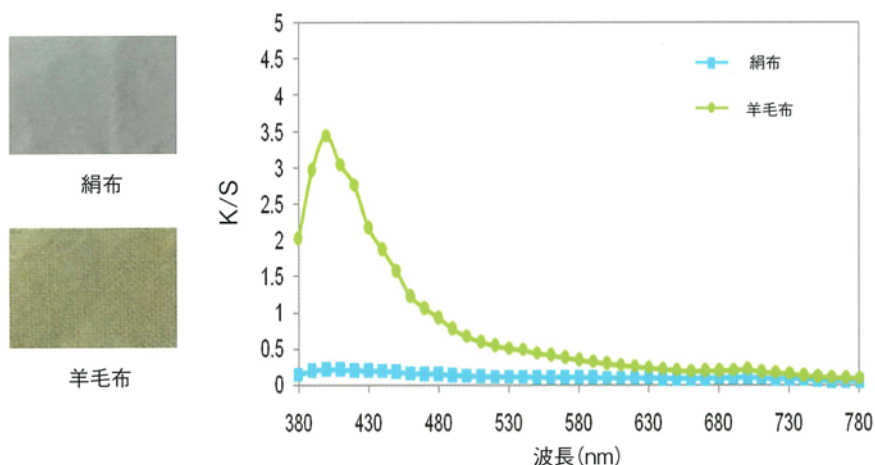


図11 硝酸銀処理／水洗／水酸化ナトリウム／垂線処理布（絹布，羊毛布）サンプルとその K/S- λ 曲線

る酸化銀の沈殿は褐色であるが、繊維内に微粒子として存在する場合には、このような色となるのかもしれない。

4. まとめ

本実験では、絹布、羊毛布および綿布を用いて硝酸銀処理後の種々の反応により銀および銀化合物の生成による着色挙動を調べた。その結果、繊維内部微細構造の差違により、反応生成する銀粒子および銀化合物が異なることが明らかになった。羊毛繊維では細胞膜複合体が主たる反応場であるが、絹繊維の反応場（非晶領域）に比べよりポーラスな構造を有していることが伺え、さまざまな性状の銀粒子や銀化合物（錯塩、酸化物）が生成し、それらによる特有の色を呈することが見いだされた。

文献

- 1) 田中益男、「写真の科学」共立出版株式会社、(2010).
- 2) C.L.Gummer, J.Cosmet. Sci. 52, 265-280 (2001).

延喜式にみる「黄櫨染」の色調

—山櫨と蘇芳による染色の一考察—

坂 田 佳 子

1. 緒 言

「黄櫨染」^{こうろぜん}は、日本古来より天皇の即位式等の重要儀式の礼服として使われた衣服の禁色として知られている。この染色については、平安時代中期に編纂された朝廷内の規則を表した「延喜式」^{えんぎしき}の中の「縫殿寮」^{ぬいどのりょう}の記載が現存する最古のものと云われている。この内容は、写真1に示すように「黄櫨綾一疋 櫨十四斤 蘇芳十一斤 酢二升 灰三斛 薪八荷 帛一疋 紫十五斤 酢一升 灰一斛 薪四荷」¹⁾とあり、黄櫨染の染色には櫨、蘇芳、紫草が用いられていたことや助剤や媒染剤として酢や灰が使われていたこと。また、色材および灰、薪の量などが読みとれるが、詳しい染色方法については一切明記されていない。従って、これまでに染色家たちが「延喜式」を元にして黄櫨染の再現を試みているが、それぞれに原文の解釈が異なり、再現された黄櫨染の色調にはばらつきが認められる。そこで、本研究では、染色家による色調のばらつきは染色方法が曖昧なことが原因と考え、染色布の色調と染色条件の関係を明らかにするため、山櫨と蘇芳の各抽出液を用いて数種の条件を設定し絹布の重ね染色を行った。そして、各染色布の分光測色から染料表面濃度(K/S値)を求め、得られた測色データを元に従来の黄櫨染布の色調と染色条件の関連について検討を行った。また、媒染剤による影響について、古来から媒染剤として使用されてきた天然物の椿灰に焦点を当て、櫨と蘇芳重ね染布の椿灰媒染の色調について金属種のアルミ媒染との比較検討を行った。

なお、本研究において黄櫨染の染色布を取り上げた書籍は、上村六郎著「昭和版 延喜染鑑」²⁾ および松本宗久著「王朝盛飾—平安

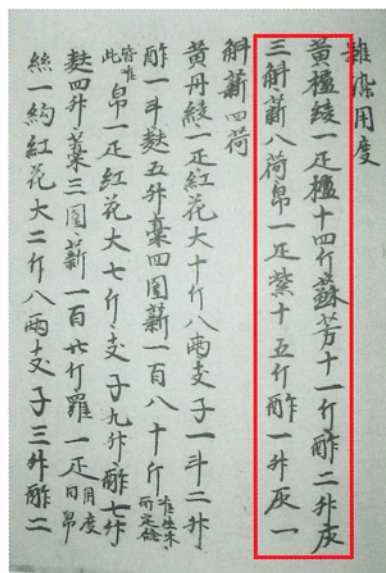


写真1 貴重典籍叢書歴史篇 第十四卷
〈延喜式3〉原文

朝の色―」³⁾と同著者の「日本色彩大鑑」⁴⁾の3冊である。これら文献の黄櫨染と明記されている染色布を分光測色計で測色し、それらの色目の差をK/S- λ 曲線で明らかにし本研究の参照データとして用いた。

2. 実験方法

試料：絹紬9号（田中直染料店）

染料：山櫨芯材（京都府亀岡産）、蘇芳（田中直染料店）

試薬：酢酸、水酸化ナトリウム、硫酸アルミニウムカリウム（試薬1級、竹内薬品）
椿灰（田中一商店）

櫨の抽出：山櫨チップ40gを蒸留水1Lで60分沸騰後、濾過し1回目の抽出液を取り分け、再度残渣を同条件で沸騰、濾過し2回目の抽出液を得た。

櫨の染色：各抽出液を30%酢酸と5% NaOHを用いてpH5とpH8に調製した染浴中（浴比1：100、80℃）で恒温染色機（AhibaEasy Dye）を用いて60分間染色を行った。染色後は染液の色が出なくなるまで水洗し、ろ紙上で自然乾燥した。

蘇芳の抽出：蘇芳チップ20gを30%酢酸でpH4に調製した蒸留水500mlで櫨と同様に2回に分けて沸騰抽出を行った⁵⁾。

蘇芳の染色：30%酢酸でpH5に調製した抽出液と、さらに2：1、1：2、1：6となるよう抽出液を蒸留水で希釈調製したものを用いて、櫨染色布を個別に染色した（浴比1：100、40℃、60分）。

媒染：椿灰は100gを蒸留水2Lで攪拌し1日静置後の上澄液を用いた⁶⁾。
硫酸アルミニウムカリウムは0.2%濃度を調製し、各染色布を常温で60分間浸漬を行った（浴比1：100）。

測定：抽出液の紫外－可視吸収スペクトルは分光光度計（日立U-2010）を用いて測定した。また、染色布および文献試料は、NF333簡易分光色差計およびSQ2000分光色差計を用いて測色し、特定波長の表面反射率からKubelka-Munk関数を用いてK/S値を求めた。

3. 結果と考察

3.1 文献の黄櫨染布の K/S- λ 曲線

3冊の書籍に添付されていた黄櫨染布の写真色と染色に使用された色材を下記 A～E に示す。



A:「王朝盛飾」の染色布（櫨と蘇芳（木灰））

B:「王朝盛飾」の染色布（櫨のみ（木灰））

C:「延喜染鑑」の染色布（櫨と蘇芳）、

D:「延喜染鑑」の染色布（紫草）

E:「日本色彩大鑑」の染色布（櫨と蘇芳（椿灰））

図1は、5種類の染色サンプルを測色し得られた K/S- λ 曲線である。図中の A は 5 曲線の中で最も明らかな吸収ピーク（ λ 500nm）が表れ、比較的赤味が強い褐色であること。また、E の曲線は 400nm 付近の高い吸収と 570nm にショルダーピークが認められ、黄色と赤紫を合わせた鈍い茶褐色であることを示している。そして B、C、D の 3 種は、400nm 付近の高い吸収から徐々に長波長側に向けて低下していく吸収ピーク波長が不明瞭な黄褐色で、染料表面濃度（K/S 値）も低く淡色で、3 種の色調は類似していることがわかる。

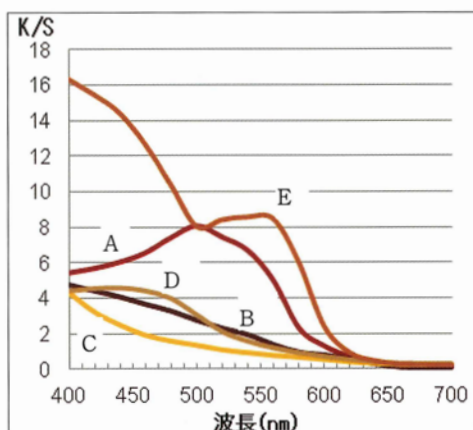


図1 文献試料「黄櫨染」の K/S- λ 曲線

以上のように、5種類の染色サンプルの色調は K/S- λ 曲線から「A」と「E」と「B、C、D」の大きく3つのグループに分類することができ、延喜式の記載をもとに染色してもこのような差が生じることが明らかになった。これらの色調が異なる原因としては、色材の種類や色素濃度および染浴条件や媒染剤の種類による影響が推測できる。

本研究では、延喜式の記載「黄櫨綾一疋 櫨十四斤 蘇芳十一斤 酢二升 灰三斛 薪八荷 帛一疋 紫十五斤 酢一升 灰一斛 薪四荷」から黄櫨綾一疋から薪八荷ま

でと帛一疋から薪四荷までは別々の染色であると解釈できること。そして、それは(株)矢代仁の縞台帳に残されている昭和天皇がお召しになられた黄櫨染の染端布として茶褐色2枚と青褐色1枚が別布で保存(写真2)されており、この中の茶褐色が現天皇陛下の御束帯からも表の色であることは判明している⁷⁾ため、紫を用いた染色は裏地に使用されたことが明らかである。以上のことから、「黄櫨染」は御袍の表衣の山櫨と蘇芳を用いた染色と見倣して問題はなく、これら2つの色材を用いた染色を行った。

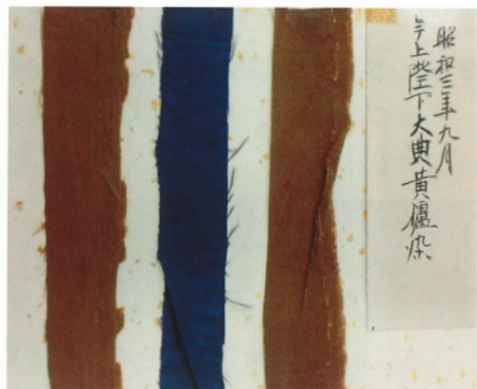


写真2 「昭和三年 今上陛下 黄櫨染」
(株)矢代仁 縞台帳
左: 絹羽二重、中央: 絹羽二重、右: 絹紗

3.2 山櫨抽出液の吸収スペクトル

山櫨抽出液は、抽出1、2回ともに200倍に希釈し紫外-可視吸収スペクトルを測定した。結果を図2に示す。図から山櫨抽出液は紫外部280nm付近の高い吸収ピークから徐々に可視部450nmにかけて低下する波形を示し、可視部にピークは認められない。また、1回目抽出液に比べ2回目は大きく吸光度は低下するものの同じ成分を有している。なお、1、2回目ともに検出される280nmの吸収ピークは、試薬タンニンの吸収スペクトルのピーク波長との一致によりタンニン成分であることを確認した。

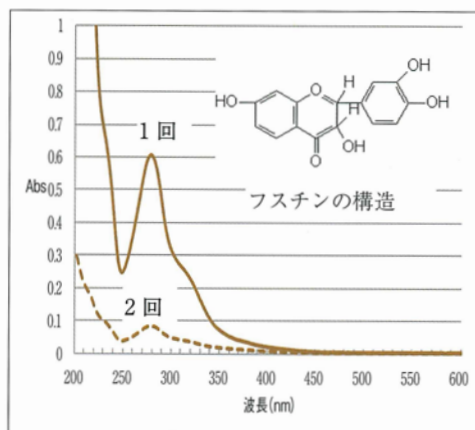


図2 山櫨抽出液(×200)の吸収スペクトル

抽出液は希釈200倍で測定しているため淡色であるがタンニンの吸光度(λ 280nm)から推察すると1液は2液に比べ約6倍の色素量が含まれていることになる。なお、山櫨の色素はジヒドロフラボノールの一種であるフスチンであることが既に明らかになっている⁸⁾。抽出液には色素フスチン以外にも不純物が混ざっていることも考えられるが、色素量はタンニンに比べ約1/12と少ないこと、そして他の黄色系天然染料

の「くちなし」や、「うこん」のように鮮明なピークをもたず色調は青味の黄褐色を呈することがわかる。本実験では、山櫨抽出液は1回と2回目に分けて染色に使用した。

3.3 山櫨染色布の K/S- λ 曲線（染浴 pH の影響）

図3は山櫨抽出液（1回と2回）で染浴を pH5 と pH8 に調製し染色した絹布の K/S- λ 曲線で、いずれも無媒染である。図から明らかなように、1回目抽出液は色素量が多いため pH5、8 共に 430nm 付近の染料表面濃度（K/S 値）が高く、pH8 の曲線は pH5 よりも K/S 値（ λ 430nm）が高いと同時に、550nm 付近に弱い吸収が認められ僅かに赤味を呈するが、pH5 の曲線にはほとんどその吸収は認められなかった。2回目抽出液は、1回目とは反対に pH5 の K/S 値（ λ 430nm）の方が pH8 より高いが、色素量が少ないためどちらの曲線とも淡色である。以上のように、山櫨染色布は抽出1回目の K/S 値は2回目に比べ3倍ほど高くなるが、染浴 pH によっても若干色調は異なり染色布の色調に影響を与えることが考えられる。

続いて、抽出1回目の染色絹布を椿灰とアルミを用いて後媒染した結果を図4に示す。図中の 5 Al、8 Al のアルミ媒染は 420nm 付近の吸収ピークから 600nm にかけて低下する波形を示し、図3の無媒染と吸収波長はほとんど変わらないが、K/S 値は両者とも2倍以上高くなった。また、椿灰はアルミに比べピーク波長は 460nm 付近に長波長シフトすると同時に K/S 値も増加し、700nm に至る長波長側の吸収が増えて赤味の褐色を呈した。このように、山櫨

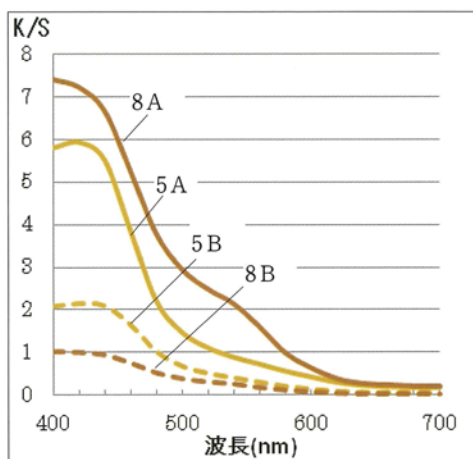


図3 櫨染色絹布の K/S- λ 曲線（pH5、8）A：抽出1回目、B：抽出2回目

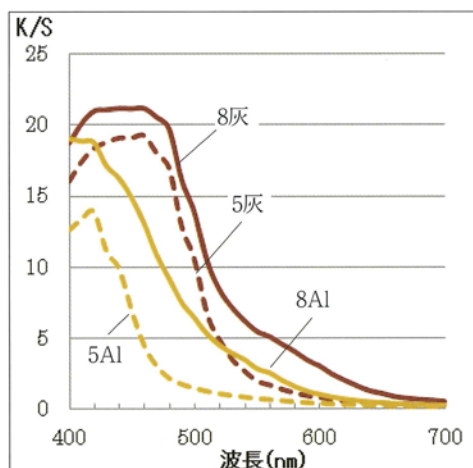


図4 櫨染色布の K/S- λ 曲線（抽出1回、pH5、8）椿灰（灰）、アルミ（Al）媒染

染色絹布は媒染により表面濃度が増大し、アルミでは色目はほとんど変化しないが、椿灰では赤味が強くなることがわかり、それは染浴 pH5 より pH8 の方に影響が認められた。

3.4 蘇芳の吸収スペクトルと染色布の K/S- λ 曲線

ここでは、蘇芳抽出液の吸収スペクトルと染色性について検討した。まず、蘇芳抽出液の1回目と2回目抽出液の10倍に希釈した溶液の吸収スペクトルを図5に示す。この図から明らかなように、1、2回目ともに440nmに吸収ピーク波長をもつ赤味の黄色を呈している。色素成分はブラシレイン⁸⁾であり、本実験での抽出条件において1液は2液に比べ色素量は約3.6倍有している。また、この図では紫外部は省略しているが、山櫨と同様に抽出液には440nmの吸光度に比べ280nmにタンニンの吸収が相当認められ、それは1液の方により多く含まれていた。本実験では、蘇芳抽出液は1回目と2回目の抽出液を混合し用いた。

続いて、図6に蘇芳抽出液を2倍に希釈し染浴 pH5 調製時の染色絹布と染色後アルミおよび椿灰で後媒染した染色布の K/S- λ 曲線を示す。無媒染は450nm付近に吸収をもつ黄褐色を呈するが、媒染により大きく長波長シフトし、アルミでは500nmに吸収ピークをもつ黄味赤を、椿灰では560nmに鮮明な吸収ピーク波長を有すると同時に K/S 値もほぼ2倍に増加し赤紫色を呈した。このように蘇芳染色布は櫨のそれよりも媒染剤により色目の差が顕著に表れた。それは、椿灰の成分と含有量および媒染浴の pH の差（アルミ：pH5.5、椿灰：pH11）も影響していることが窺える。

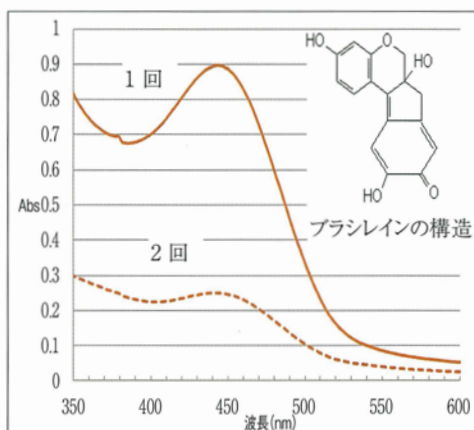


図5 蘇芳抽出液($\times 10$)の吸収スペクトル

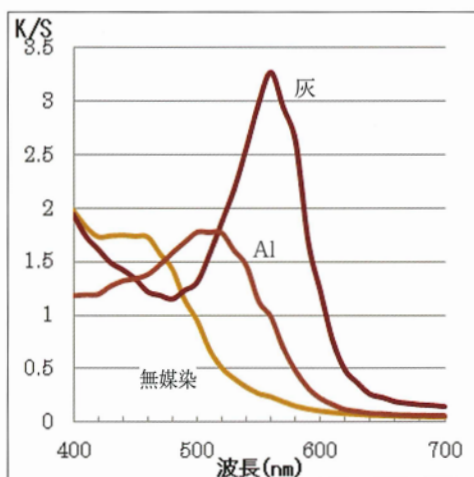


図6 蘇芳染色媒染布の K/S- λ 曲線 (抽出液：水 = 1 : 2、pH5)、椿灰(灰)、アルミ (Al) 媒染

3.5 櫨・蘇芳（2：1）染色媒染布のK/S- λ 曲線

図7は、染浴pH5と8の条件で山櫨染色を行い、蘇芳抽出液（抽出液：水＝2：1）で重ね染め後、椿灰（a）およびアルミ（b）で媒染した絹布のK/S- λ 曲線である。櫨染色は抽出1回目と2回目に分けて表した。なお、図中の5Aと8Aの曲線は、表面染料濃度（K/S値）が高く400～600nmの反射率は5％未満を示し、これらの曲線から正確な色目を判断するには多少無理があるが、各条件における染色布の色調はおおよそ読み取ることができる。図7（a）の曲線の中、無媒染の吸収波長は440nmにあるが、椿灰媒染により波形は大きく長波長シフトしている。そして、図中の曲線傾向は2つに分かれ抽出1回の5A、8Aは450と540nm付近の2ヶ所にブロードな吸収があるが全体として濃色の赤紫褐色を呈する。なお、2曲線の中でもpH5の方がより長波長側の吸収が増えて紫味帯びている。抽出2回の5B、8Bでは2曲線とも560～580nmに鮮明なピークを有し赤紫が強く表れた。

続いて図7（b）の曲線は、図（a）とは曲線の形が明らかに異なる。すなわち、アルミ媒染8A、5Aの場合は無媒染時の440nmの吸収ピークはほとんど消えて400nmから長波長側に向けて低下するブロードな吸収に含まれてしまうが、550nm

付近に弱い吸収が認められやや赤味の黄褐色を呈する。2曲線中8Aの方がK/S値（ λ 400nm）は高いがその差は大きなものではない。また、抽出2回では1回目に比べK/S値（ λ 440nm）は大きく低下することから黄色味が減少し鈍褐色を呈する。

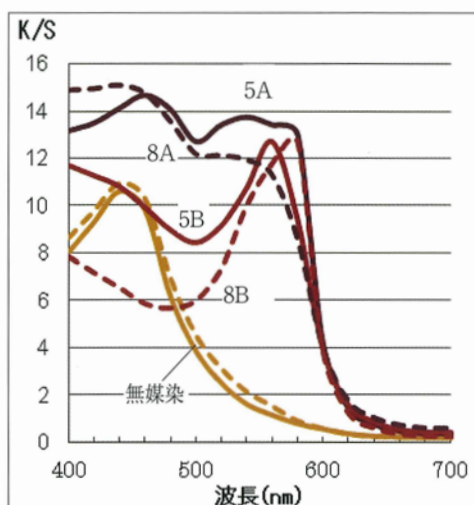


図7（a） 櫨・蘇芳（2：1）染色媒染布のK/S- λ 曲線（A：抽出1回、B：抽出2回、pH5、8）、椿灰媒染

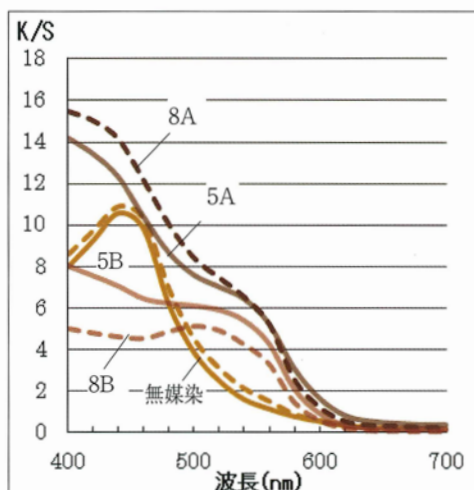


図7（b） 櫨・蘇芳（2：1）染色媒染布のK/S- λ 曲線（A：抽出1回、B：抽出2回、pH5、8）、アルミ媒染

以上のように、櫨染色後に蘇芳抽出液（抽出液：水＝2：1）で重ね染めした場合、椿灰とアルミでは大きく色調が異なり、椿灰では長波長側の吸収が大きく増加し赤紫の深い褐色に変化し、それは表1に示すように椿灰にはアルミ以外の金属成分が多く含有する⁹⁾ため特に蘇芳との結合による影響が顕著に表れると考えられる。アルミでは重ね染布の色目は長波長シフトしてもK/S値はさほど増加せずブロードな曲線となり黄褐色を呈することがわかった。

これらの染色結果から、山櫨と蘇芳の重ね染色では後染めの蘇芳濃度と媒染剤種が大きく色調に影響を与えることが明らかになったため、以降の重ね染は、櫨の染色は今までと同様の条件で、蘇芳染色時の濃度を抽出液：水＝1：2、1：6と調製し各染色布の色調を検討した。

表1 椿灰の含有成分

成分		椿灰 (%)
アルカリ成分	K ₂ O	19.85
	Na ₂ O	10.13
金属イオン成分	CaO	0.48
	MgO	0.22
	MnO	0.34
	Fe ₂ O ₃	0.17
	Al ₂ O ₃	0.84
アニオン成分	SO ₄ ²⁻	0.27
	P ₂ O ₅	3.3
	SiO ₂	10.38

3.6 櫨と蘇芳（1：2、1：6）染色媒染布のK/S-λ曲線

図8は染浴pH5と8の条件で櫨染色（抽出1回目）後、蘇芳抽出液（抽出液：水＝1：2、1：6）染浴pH5で重ね染めし、椿灰（a）とアルミ（b）で媒染した染色布のK/S-λ曲線である。図8（a）の椿灰は希釈2倍と6倍の曲線波形の吸収ピークは450nm（λ_{max1}）と560nm（λ_{max2}）に表れおおそ類似した波形を示し、希釈2倍は赤味が、6倍では黄味が若干強く表れた。また、どちらの倍率もpH5よりpH

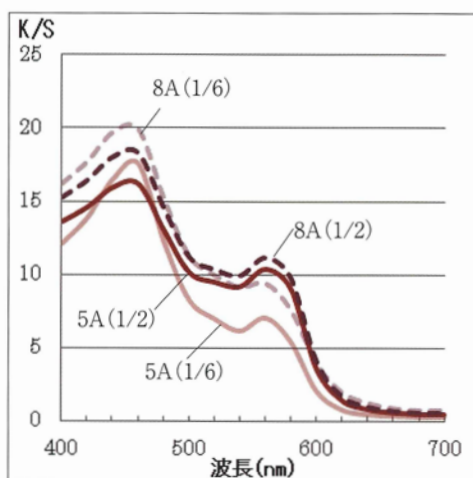


図8(a) 櫨・蘇芳染色媒染布のK/S-λ曲線
抽出1回、抽出液：水＝1：2、
1：6、椿灰媒染

8のK/S値が高く示された。このことから、図7(a)では蘇芳濃度が高いため440nm付近の色目が目立たなかったが、蘇芳濃度を下げると基準となる色目の変化が明らかになった。蘇芳濃度の差については、長波長側の吸収ピーク（λ560nm）のK/S値の差が大きくなるがpH8では希釈6倍でも希釈2倍の曲線と大差は認められない。すなわち、椿灰媒染では蘇芳濃度は主に赤味に

影響を与えるが、蘇芳濃度が低くても櫨染色時の染浴 pH8 は蘇芳濃度と同様に赤味に寄与することがわかる。

続いて、図 8 (b) のアルミ媒染について、いずれも図 7 (b) の 5 A、8 A 曲線の波形と類似しているが、K/S 値は低下した。図中の pH5 を見ると希釈 2 倍の曲線の K/S 値は全波長にわたり希釈 6 倍よりも高くなり、蘇芳濃度の低下は全体に K/S 値が低下し黄、赤味ともに減少することがわかる。しかし、pH8 の曲線の K/S 値は pH5 に比べ 20% 以上高くなり、希釈 2 倍と 6 倍の波形は類似しほとんど差は認められなかった。

このように、アルミ媒染においても蘇芳濃度の差と同様に櫨染浴の pH によっても影響を受け、山櫨染色時の染浴は pH5 より pH8 の方が染料表面濃度が高く得られ効果的なことが示された。

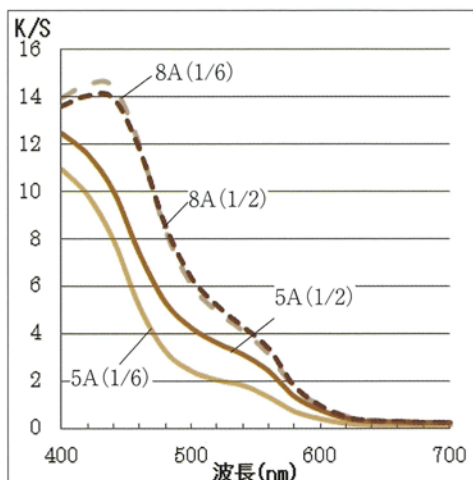


図 8 (b) 櫨・蘇芳染色媒染布の K/S- λ 曲線
抽出 1 回、抽出液：水 = 1 : 2、
1 : 6、アルミ媒染

4. まとめ

黄櫨染の色調と染色条件の関連を明らかにするため、山櫨と蘇芳抽出液を用いて重ね染めを行い、椿灰とアルミで後媒染したところ、アルミでは染料表面濃度は増加を示すものの吸収波長に大きな変化は見られず黄褐色を呈した。一方、椿灰では吸収波長は長波長シフトし 450nm と 560nm に吸収ピークをもつ赤紫の色調が得られ、椿灰には浴 pH とともにアルミ以外の金属成分が色目に影響していることが示された。また、櫨の染浴 pH と蘇芳の濃度によっても色調は変化することがわかり、それは椿灰媒染において比較的明瞭となった。すなわち蘇芳濃度が低いと赤紫味の少ない色調になるが、アルミ媒染では表面濃度の差はあっても黄褐色の色目の変化は現れにくいこと。また、櫨染浴 pH8 の場合は蘇芳濃度の影響をあまり受けないことも明らかになった。これは、櫨は染浴 pH が高くなると僅かな赤味増加が認められるも、アルミや椿灰の金属成分と結合した錯体の色目は大きく変化しない。しかし、蘇芳と金属成分の錯体は、色目が大きく長波長シフトし金属との結合が明確に表れることに起因していると考えられる。

最後に、本実験で得られた測色データと図 1 の文献試料の測色結果を対応させたと

ころ、5種試料中の櫨と蘇芳の染色と明記されているA、C、Eの3種を検証すると、Aは蘇芳の赤味は表れているが櫨の色目がほとんど出ておらず、明らかに椿灰媒染ではないこと。Cの場合は櫨の濃度が低いうえに、蘇芳の色目も全く表れておらず椿灰は使用していないこと。そしてEは櫨と蘇芳の各々の吸収が表れ、長波長側には560nmの吸収波長が認められることから椿灰媒染に適合していることが確認できた。また、Bは椿灰以外の媒染による櫨の染色であることも示唆している。このように、本実験をとおして黄櫨染の色調と染色条件の関連が明らかになり、櫨と蘇芳の重ね染めでは櫨の染浴pHおよび蘇芳の濃度に左右されると同時に、媒染剤の種類によっても変化し、アルミに比べ椿灰では長波長側（赤紫）にシフトし深色になることが見いだされた。

文 献

- 1) 虎尾俊哉：「国立歴史民俗博物館蔵 貴重典籍叢書歴史篇 第十四巻〈延喜式 3〉」, 臨川書店（2000）
- 2) 上村六郎：「昭和版 延喜染鑑」, 岩波書店（1973）
- 3) 松本宗久：「王朝盛飾—平安朝の色—」, 学習研究社（1981）
- 4) 松本宗久：「日本色彩大鑑」, 河出書房新社（1993）
- 5) 吉岡常雄：「天然染料の研究—理論と実際染色法—」, pp.170-172, 光村推古書院（1973）
- 6) 山崎青樹：「草木染の事典」, pp.23-24, 東京堂出版（1985）
- 7) 仙石宗久：「十二単のはなし—現代皇室の装い—」, pp.142-149, （株）オクターブ（2008）
- 8) 林孝三：「植物色素—実験・研究への手引—」, pp.421-422, 養賢堂（1980）
- 9) 木村光雄：「伝統工芸染色技法の解説」, pp.27, 色染社（1990）

紫根色素を用いた絹の染色に関する研究

麓

泉

1. 緒言

紫色は古代から洋の東西を問わず高貴な色として扱われ、日本や中国などの東アジアでは、高位な官衣や僧衣を紫色に染めることを目的に紫根が使われてきた。奈良地方の古墳から出土した3世紀末頃の紫色絹織物に紫根色素が含まれていたという報告があり¹⁾、10世紀の始め頃になると、当時の宮廷の諸式用度を編纂している「延喜式」に、官衣を紫色に染めるための材料として紫根を使うことが明記され、大量の紫根が全国各地から集められたことが記録されている。こうして紫根を使った紫色が、^{きんじき}宮廷用の禁色となった一方で、庶民向けの紫染めは、藍と蘇枋を重ねるなどの偽紫^{にせむらさき}が用いられた。しかし、17世紀の江戸時代における「諸芸小鑑」^{よろず}萬染物之部²⁾に、紫根を使った「ほんむらさき（本紫）」の染法が書き残されていることから、庶民の間においても紫根染めが密かに伝承され、江戸紫・京紫・古代紫という憧憬的伝統色を生み出したと考えられる。

19世紀後半になると、合成染料が台頭し、他の植物染料と同様に紫根染めも衰微していくことになるが、日本の東北地方においては、岩手県の「南部紫」、秋田県の「^{かづの}鹿角紫」、福島県の「川俣紫」などの名で知られた伝統紫根染めが近年まで継承されて差別化製品となってきた。

これらの古式による紫根染色法では、椿やニシゴリなどのアルミニウム成分の多い植物灰による灰汁を用いて絹を媒染している。紫根色素の抽出は、臼で砕いた紫根を布袋に入れて、熱湯を注ぎ、搾り取る作業を繰り返し行うか、もしくは、根皮層に多く含まれる色素を、石臼で搗いたり湯で揉み出したりしていた。しかし、紫根色素は油溶性であるために、これらの熱水による抽出液は、色素濃度の低いコロイド状の分散液となり、この液に媒染済みの被染物を繰り返し浸染することで濃色を染める方法がおこなわれていた。

現代の紫根染めは、油溶性のシコニン系色素をアルコール類で抽出して染めるのが主流で、主として工芸染色に利用されている。

紫根の色素成分は、ほぼ解明されているが、紫根染めの染色機構に関しては、理論

的、実験的にまだ明らかにされていない部分がある。本報では、紫根の主要な色素成分（シコニン、アセチルシコニン、およびイソブチリルシコニン）を基幹色素物質に選り、それぞれが絹の紫根染め染色布に及ぼす色彩的効果を実験によって調べた。

また、紫根のエタノール抽出で得た色素を用い、一定の色素濃度において、染浴のエタノールと水の比率を段階的に変えた実験を行い、各比率における染色機構の考察を行って適切条件を模索し、臨界的な比率のあることを確かめた。

2. 紫根の色素と染色機構の概要

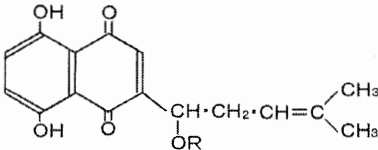
2-1. 紫根の色素

本邦で紫根染めに利用される和紫根は、主にムラサキ科ムラサキの硬紫根（*Lithospermum officinale* L. subsp. *erithrorhizon* Sieb. et Zucc.）で、ほかに軟紫根と呼ばれる新疆紫根（*Arnebia euchroma* (Royle) Johnst）が輸入されているが、それらの色素は、ナフトキノンのシコニンと、その多種にわたる脂肪酸エステルから成り、脂溶性である。

これらシコニン系色素成分の分析値については、いくつかの報告があるが、種別、産地別、栽培法等によるばらつきが大きい。

ここでは一例として、天然紫根の6サンプル（日本産、中国産、韓国産各2）から得たとされる文献値を表1に示した。

表1 紫根中のシコニン系色素³⁾

			
シコニン系色素成分	R	分子量	含有量 (%)
アセチルシコニン (Acetyl shikonin)	COCH ₃	330	26~63
イソブチリルシコニン (Isobutyrylshikonin)	CO · CH (CH ₃) ₂	358	14~33
α-メチル-n-ブチリルシコニン (α-metyl-n-butyl shikonin)	CO · CH (CH ₃) · CH ₂ · CH ₃	372	11~26
β-ヒドロキシイソバレリルシコニン (β-hidroxy isovaleryl shikonin)	CO · CH ₂ · C (OH) (CH ₃) ₂	388	9~18
シコニン (shikonin)	H	288	3~9
その他			

なお、別の研究者らの分析によると、シコニンの含有量は色素全量のうちの約5%であったという報告もある⁴⁾。

2-2. 媒染と染色機構

紫根色素を用いて絹を紫色に染色するためには、アルミニウムイオンによる媒染をおこなう。因みに、他の金属イオンで媒染すれば異なった色（たとえば、ニッケルイオンでは青色）の染色物になる。

シコニン系色素2分子は、アルミニウムイオン1分子と2:1型錯化合物を形成することで紫色のレーキが生成する⁵⁾。

蛋白繊維である絹にあらかじめアルミニウム媒染をほどこすと、繊維分子の末端にカルボキシル基 ($\sim\text{COOH}$) があるので、アルミニウムイオン (Al^{3+}) を含む媒染液の処理によって ($\sim\text{COOAl}^{2+}$)、あるいは、($\sim\text{COO}-\text{Al}^{+}-\text{OOC}\sim$) などの結合が生じ、媒染液が高濃度になれば、アルミニウムイオンが集合体 (Al_n)^{m+} となってカルボキシル基に結合するといわれている⁶⁾。

本報では ($\sim\text{COOAl}^{2+}$) を媒染モデルとして扱った。

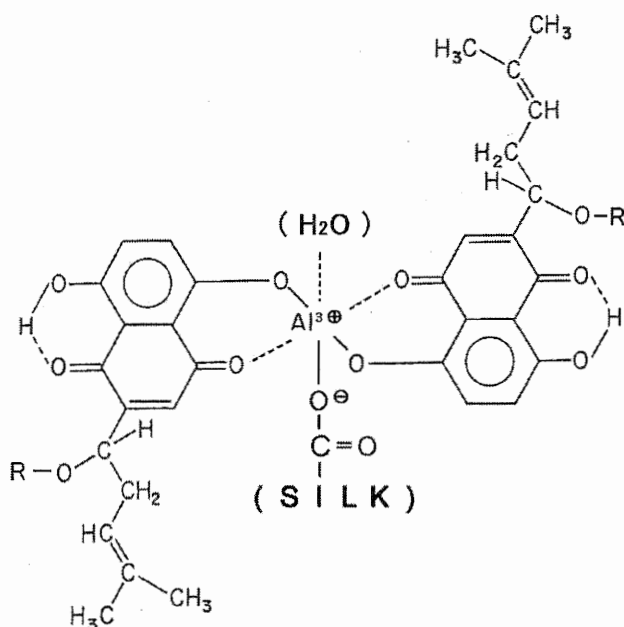


図1a シコニン系色素の染着モデル例 (その1)

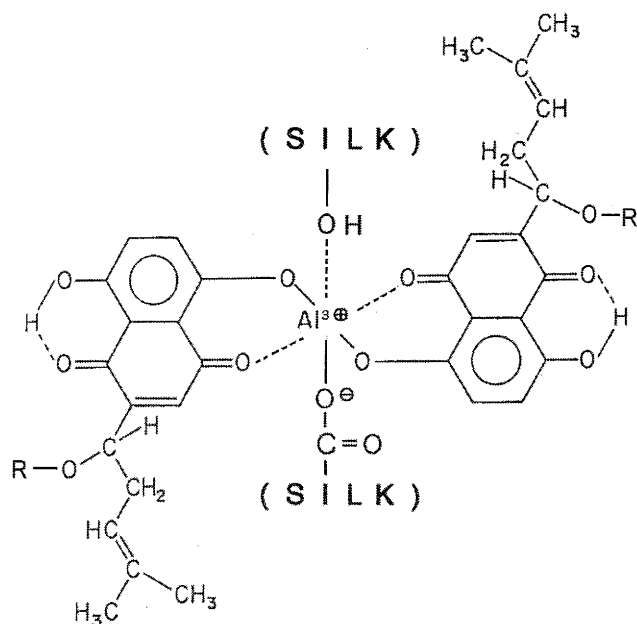


図1b シコニン系色素の染着モデル例（その2）

こうして媒染された被染物の（ $\sim \text{COOAl}^{2+}$ ）は、シコニン系紫根色素の染浴中において、図1aで示すように、極性化した水分子の配位子、および色素のナフトキノン環にあるOHや（ $> \text{C} = \text{O}$ ）に由来する配位子を受けて配位し、シコニン系色素との錯体を構成して紫色に染色すると考えられる。

また、染色後に乾燥して水分子が失われると、水分子からの配位結合は図1bのような絹タンパク質アミノ酸連鎖中のOH基との配位に置き換わると考えられる。

3. 実験

3-1. 実験材料

3-1-1. 被染布

着尺用の平織絹布「一越」を、必要な大きさに切り取り、約10分間の湯洗をほどこした後、媒染に供した。

3-1-2. 媒染剤

試薬1級の結晶カリ明礬（硫酸カリウム・アルミニウム12水） $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

3-1-3. 使用色素物質

3-1-3 (1). 基幹色素

表1でみるように、紫根中の色素は、シコニンのほかに、幾種類にも及ぶシコニンの脂肪酸エステルから成るシコニン系色素群によって構成され、それらの成分比や含有量が紫根の種類や生産条件によって異なることがうかがわれるので、それら各成分が染色布の色相や彩度に及ぼす影響を調べる必要がある。表1によれば、含有量が多い順にアセチルシコニン、イソブチリルシコニンがある。したがって、基本構造色素であるシコニンと、その脂肪酸エステルである上記2種の色素との3種を基幹色素に選び、それぞれを単用した染色をおこなって紫根染めの色に与える影響を検討した。

シコニンおよびアセチルシコニンは、旧三井石油化学工業（株）生物工学研究所から研究用純品として恵与されたものを、イソブチリルシコニンは、長良サイエンス（株）、および和光純薬工業（株）から購入した生化学用の純品（純度98%）を用いた。

なお、これら、3種の基幹色素のそれぞれについて、エタノール溶液の可視吸収スペクトルを測定し、最大吸収波長と極大吸収波長を表2に記した。

表2によれば、シコニンがアセチルシコニン、イソブチリルシコニンなどのエステル型へと誘導されると、最大および極大吸収波長が長波長側に若干シフトする傾向のあることがうかがえる。

また、表2には、（株）「おりひめ」から購入した中国産野生硬紫根（*Lithospermum officinale* L.）からのエタノール抽出による紫根染料原液からの測定値も併せて示したが、490nm付近の極大吸収波長がエステル型基幹色素よりなお若干、長波長側にシフトしていることがわかったので、紫根色素中には、それらよりも分子量の大きい脂肪酸エステルが混在していることを示唆している。

表2 エタノール溶液中におけるシコニン系色素の可視吸収波長（nm）

	最大吸収	極大吸収	
シコニン	516.5	486.5	554.5
アセチルシコニン	520.5	489.5	560.5
イソブチリルシコニン	521.0	490.0	561.0
中国産野生硬紫根色素	521.5	492.0	560.5

3-1-3 (2). 紫根からの抽出色素…エタノール抽出

表2の中国産野生硬紫根（シコニン系色素の含有率は1.1%）を用い、家庭用粉碎

器（岩谷産業製、ミルサー）で粉碎した。これに4倍量の無水エタノールを注いで攪拌し、蓋をして、時折かき混ぜながら室温で2昼夜間の抽出を行い、濾紙（ADVANTEC #2）で濾過した。濾紙上の残渣には同量の無水エタノールを2回に分けて注いで残留色素を押しだし、先の濾液と併せて染色用の染料原液とした。

3-1-3 (3). 紫根からの抽出色素…熱湯抽出

シコニン⁷⁾は温熱水に微量に溶け、アセチルシコニンは、熱湯1ℓにつき50mgが溶けることを確認している。しかし、前述したように紫根中には脂肪酸エステルなどの脂溶性のシコニン系色素が少なからず存在するために水による完全な溶解抽出は不可能である。

その上、砕いた紫根を水と共に煮沸すると、シコニン系色素は青黒く変色して分離・沈殿してしまうが、熱湯を加えて揉み、絞りなどの物理的外力を併用した場合は淡い紫色の混濁液か泥状液となって、アルミニウム媒染した絹を浸けると着色する。しかし、色素を濾紙で濾し分けることはできないから、これらのシコニン系色素物質は紫根中に混在する膠状物質とともに懸濁した分散状態になっていると考えられる。

そこで、伝統的染色法⁷⁾に準じて、熱湯のみによる抽出法を行った。染材は筆者栽培の2年生の和紫根とし、芽出し後の5月に掘り上げて乾燥したものを日をおかずにすぐ用いた。これを前項と同様にミルサーで粉碎し、約30倍量の沸騰水に、0.5%量の食酢を加えた熱溶液を注いで5分間激しく攪拌して目の細かいステンレス製の茶漉しで漉し、炭酸カリ液で中和した。濾液は紫根色素の水懸濁液となっていて、これを一番液とした。次に茶漉し上の紫根残渣は乳鉢でさらにすり潰した後、再び沸騰水を加えて同じ抽出操作を行い、濾液を二番液とし、残渣には、さらにもう一度沸騰水を加え、同じ操作をおこなって三番液とした。

3-2. 実験方法

3-2-1. 媒染

前項、3-1-2で示した硫酸カリ・アルミニウム12水（結晶明礬）の1%水溶液を被染布の100倍量用意し、被染布を浸してときおり混ぜ返しながら室温で2時間処理して媒染した。被染布はその後、十分に水洗して風乾した。

3-2-2. 染色

3-2-2 (1). 基幹色素を用いた染色実験

前項、3-1-3 (1) の基幹色素のそれぞれを 5 mg 秤量し、媒染した被染布 (0.2g) に対して 2.5% owf (on the weight of fiber) とした。

染浴はエタノール 20vol% 液を用いて被染布の 100 倍量 (20mℓ) とした。

染色容器には内径 20mm、容量 50mℓ の共栓試験管を用い、各基幹色素を入れ無水エタノール 4mℓ を注いで溶かし、水 16mℓ を加えて栓をほどこし、湯浴内で 50℃ に温め、媒染済みの被染布を入れて再び栓をほどこし、振り混ぜながら 60℃ に昇温し、その温度を維持して、振り混ぜながら 20 分間染色して水洗した後、濾紙上で乾燥した。

3-2-2 (2). 紫根のエタノール抽出色素を用いた染色実験

前項、3-1-3 (2) で用意した紫根染料原液から、被染布 1g に対する色素量が 2.5% owf になる容量を採取し、所定量の無水エタノールを加えて、さらに所定量の水を加え、浴比を 100 倍とした。ここでいう、それらの所定量とは、染浴中の無水エタノールと水の比率を段階的に変える実験をおこなうための所定量であるが、無水エタノール量の比率を少なく設定する場合は、添加する紫根染料原液が持ち込むエタノールによって、所定量を超過してしまう場合がある。その場合は原液中のエタノールを蒸発させなければならない。そこで、エタノールと水との比率を変えたすべての実験に対して履歴を揃えるために、各実験用に採取する染料原液のすべてを一旦 60℃ 以下の湯煎でエタノールを揮散させた後、所定量の無水エタノールを添加して染料を再溶解し、所定量の水を添加して染浴を調整する手段を執った。

染浴は 40℃ に加熱したのち、媒染済みの被染布を入れ、よく振り混ぜながら 60℃ まで昇温し、その温度で 20 分間、ときおり振り混ぜながら染色した後、40℃ まで徐冷しながら操作を続け、その後、被染布を取り出して水洗し、日陰で吊し干しにした。

3-2-2 (3) 紫根の熱湯抽出色素を用いた染色実験

前項、3-1-3 (3) による熱湯抽出一番液を用い、被染布の重量は紫根重量の 1/3 重量とし、3-2-1 のアルミニウム媒染を施した後、60℃ で 20 分間染色した。次に二番液で同様に染め、さらに、三番抽出液で同様に染色を繰り返して水洗し、日陰で吊し干しにした。

3-3. 実験結果と考察

各染色布の表面色をミノルタ分光測色計 CM-2600d を用い、360～740nm の波長範囲を10nm 間隔にて分光反射率を測定し、彩チェック XP（コアサイエンス社）を使用してスペクトル反射率曲線や色度図などを作製した。

3-3-1. 基幹色素染色布と紫根色素染色布の表面色の比較

前項3-2-2（1）の各基幹色素による染色布と、前項3-2-2（2）の紫根抽出色素によるエタノール20vol%染浴で染めた染色布について、それらの表面色を CIE $L^*a^*b^*$ の色度値であらわし、図2の色度図上で比べると、基幹色素で染めた絹布は、シコニン、アセチルシコニン、イソブチリルシコニンの順に赤みが減少していくことがわかった。すなわち、シコニンが最も赤みの多い紫色に染まり、シコニンが脂肪酸エステルとなり、さらにその脂肪酸基の炭素数が増すほど、赤みの少ない紫色に染まる傾向のあることがわかった。紫根抽出色素で染めた絹布は、さらに赤みが減少しているので、イソブチリルシコニンよりも炭素数の多い脂肪酸を含むシコニン系色素が含まれているためと考えられ、それらの色素成分の成分比が染色布の色にかなり影響を与えることがうかがわれた。

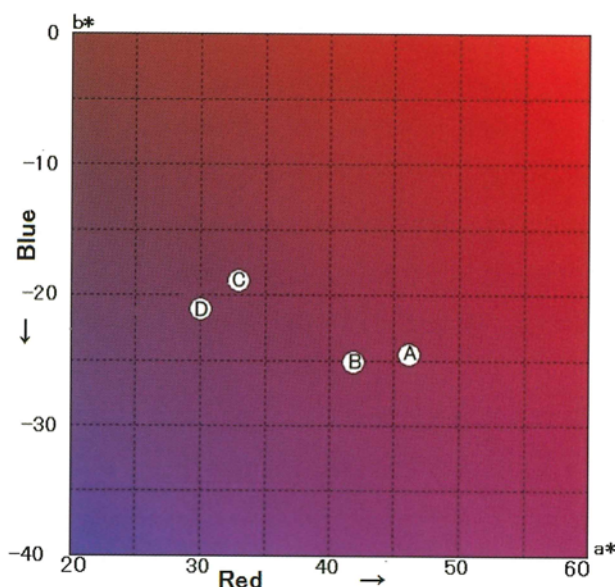


図2 絹染色布表面色の $L^*a^*b^*$ 色度図

A：シコニン B：アセチルシコニン C：イソブチリルシコニン

D：紫根抽出色素（中国産硬紫根からエタノール抽出したシコニン系色素）

また、この現象は、表2で示した各モデル色素溶液の最大吸収波長が、色素の分子
量が増すほど長波長側へシフトしていることにも関連があると思われる。

3-3-2. 染浴中のエタノール量と染着量との関係

前項、3-2-2 (2) の紫根染料による染色実験において、水、エタノール混合
染浴では、図3で示すように、染浴中のエタノールが5 vol%~40vol%の範囲内にお
いては、エタノール混合量が多くなるほど染色布の反射率曲線は低レベルとなり、色
が濃くなっていく様子が示される。

エタノール量が少ない場合の染浴はやや懸濁した状態であり、多くなるにしたがい、
透明な溶液状に近づくことが目視によっても確認されるので、見かけ上では紫根色素
が分子状に溶解すればするほど、染着が有利になるように見える。

しかし、溶解しやすい染浴になればなるほど染浴中での染料分子のエントロピー
(自由度) が大となり、一方、繊維上にて染料分子を束縛する染着はエントロピーが
小になる現象であるから、染浴に溶けやすくすればするほど熱力学的には染色が不利
となるはずである。

ここで、エタノールの増量が染着を有利に導いたことについて、相対的に減量した

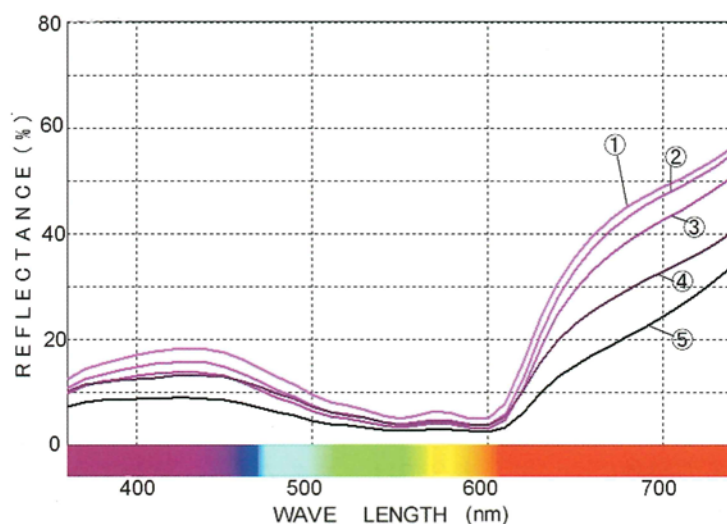


図3 染浴中のエタノール濃度によって影響された紫根染色布表面のスペクトル
反射率

- | | |
|-------------------|-------------------|
| ①エタノール 5 vol% 染浴 | ②エタノール 8 vol% 染浴 |
| ③エタノール 15 vol% 染浴 | ④エタノール 20 vol% 染浴 |
| ⑤エタノール 40 vol% 染浴 | |

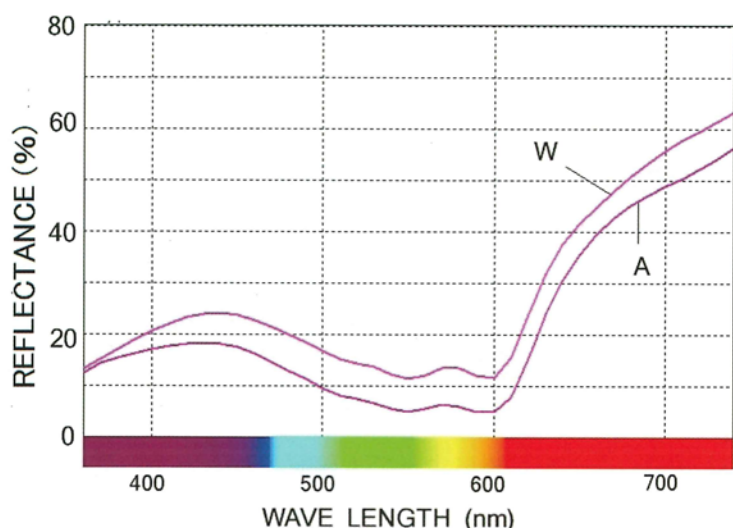


図4 熱湯抽出液 (W) と、エタノール抽出液 (A) による染色布表面のスペクトル反射率

(A) の染浴には5 vol%のエタノールを含む

水の影響を吟味する必要があるが、その前に、水のみによる染色を、3-2-2 (3) の熱湯抽出色素で染色した場合について検討しておく。

図4をみると、エタノールを用いない古式染法によっても、図3のエタノール5 vol%染浴の場合ほどではないが、一定の濃度で染まっていることがわかる。

図4の熱湯抽出液には和紫根を用い、エタノール抽出染材と異なる上に、染浴の仕立て方や染色方法が異なるので絶対的な比較はできないが、水のための染浴でも染色が可能であることがわかる。ただし、色素のほとんどは水に溶解しているのではなく、僅かな量がコロイド状に分散した状態であるから、染着量が限られ、伝統染色の染色現場では何回もの重ね染めが行われている。

さて、エタノール・水の混浴中では、脂溶性のシコニン系色素がエタノールの量を増やすと溶けやすくなり、染めやすくなる一方で、図1で示すような錯結合を形成して染着するためには水分子からの配位子が必要である。

その、水分子の挙動について、表3では、エタノール・水の混浴にアルミニウム媒染絹布のみを入れた場合における導電率を示した。用いた水 (蒸留水) の導電率は、わずかに $2 \mu S$ であるから (混合するエタノールの導電率は $0 \mu S$)、表3では水の割合が多い場合の導電率が異常に増大していることがわかる。また、表では示していないが、水素イオン濃度も上がって pH が4.2程度に低下し、水：エタノールを1：1とすればようやく pH4.6となる。

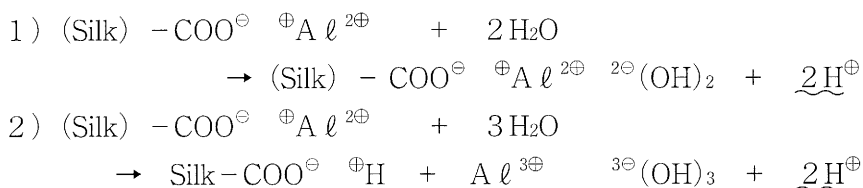
表3 エタノール／水の溶媒中にアルミニウム媒染絹布のみを入れ、60℃、20分間処理した後の導電率（布に対する浴比は100倍）

エタノール vol%	導電率 μ S/cm	エタノール vol%	導電率 μ S/cm
0	59～60	40	18～19
5	58	50	8
10	46	55	5
20	35	60	4
30	30	70	2

水：2 μ S エタノール：0 μ S 注：S はジーメンズ

このような水のイオン化は、絹とイオン結合した状態のアルミニウムカチオンが浴中に存在しているために、隣接する水分子を分極化し、 $H^{\oplus}$ イオンが浴中に増加したためと思われる。一方の $OH^{\ominus}$ イオンは、ごく一部のアルミニウムカチオンと絹繊維とのイオン結合を解いて、アルミニウムカチオンと結合し、浴中へ微量に分離していることが、浴のアルミニウム分析によって確認された。

これらの現象を、それぞれ次の1) 2) の模式で説明する。



これら1) 2) の現象は、シコニン系紫根色素とアルミニウム媒染絹布の錯結合に基づく図1aの染着反応と競合するが、浴のエタノールの比率を増すと、電離する水分子の量が減って、競合反応が弱められ、錯結合染色が有利に展開する効果を生じたと考えられる。

したがって、水はアルミニウム媒染絹布とシコニン系色素の錯結合にとって

必要物質でありながら、牽制、ないしは抑制物質にもなる両刃の剣となり、浴中に存在している様子がうかがえる。しかし、エタノール混合量が度を越すと、錯結合に必要な極性水分子までが足りなくなり、同時に染浴中の紫根色素のエントロピーが増大して、紫根色素の染着が限界に到達することになるはずで、次に示す図5は、その現象を如実に示している。

すなわち、図5によれば、染浴中のエタノールが40vol%を超えると、エタノール

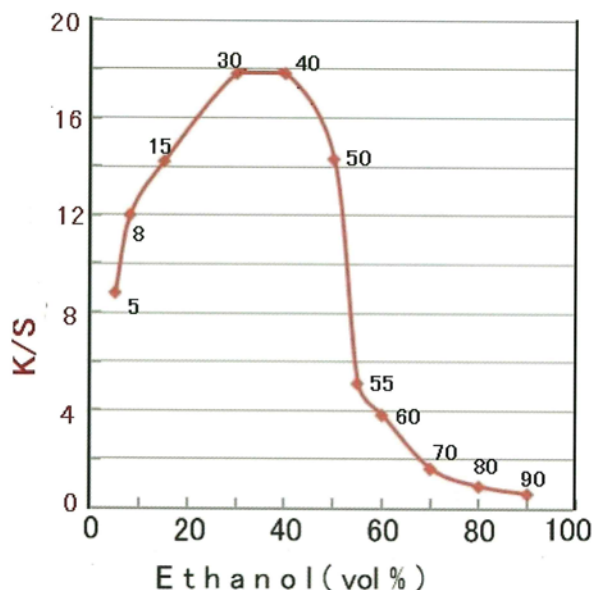


図5 エタノール混合染浴で染めた紫根染料染色布の最大吸収波長における K/S 値と、染浴に用いたエタノール量との関係

の割合が増加するにしたがい、染着量を示す K/S 値が急減している。

ここで、K/S 値は染色布の表面染着濃度に比例することで知られている Kubelka & Munk 式から導かれたパラメーターであり、図5の K/S 値は、各染色絹布表面における最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ （紫根染色布では600nm）における反射率から次式によって計算した。

$$K/S = (1 - \rho_{\lambda})^2 / 2\rho_{\lambda}$$

ρ_{λ} ：波長 λ における分光反射率 ($0 < \rho_{\lambda} \leq 1$)

K：光の吸収を示す S：光の拡散反射を示す

したがって、エタノール量40vol%浴以上のエタノール増量による染着量の急激な減少を、溶媒比の影響とみて、次のように原因をまとめた。

- (1) 絹繊維上のアルミニウムカチオンと紫根色素の錯結合を完結させるために必要な極性水分子が欠乏した（水の極性力が不足した）。
- (2) エタノールの混合比が増すことによって染料分子が浴中に溶解しやすくなることで浴中におけるシコニン系色素のエントロピー（自由度）が増すので、エントロピーの減少を招く錯結合染着が不利となった。

しかし、図6を、さらによく検討すると、無水エタノール（99.5%）の場合におい

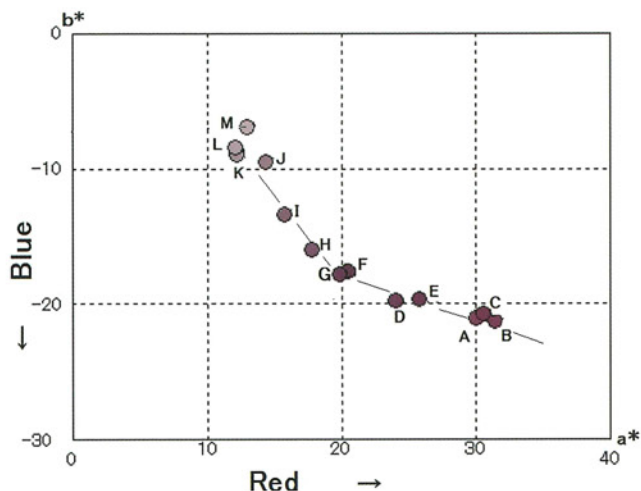


図6 染浴に用いたエタノール量と染色絹布表面色の $L^*a^*b^*$ 色度図

A : 5% B : 8% C : 15% D : 20% E : 30% F : 40% G : 50% H : 55%
I : 60% J : 70% K : 80% L : 90% M : 99.5%

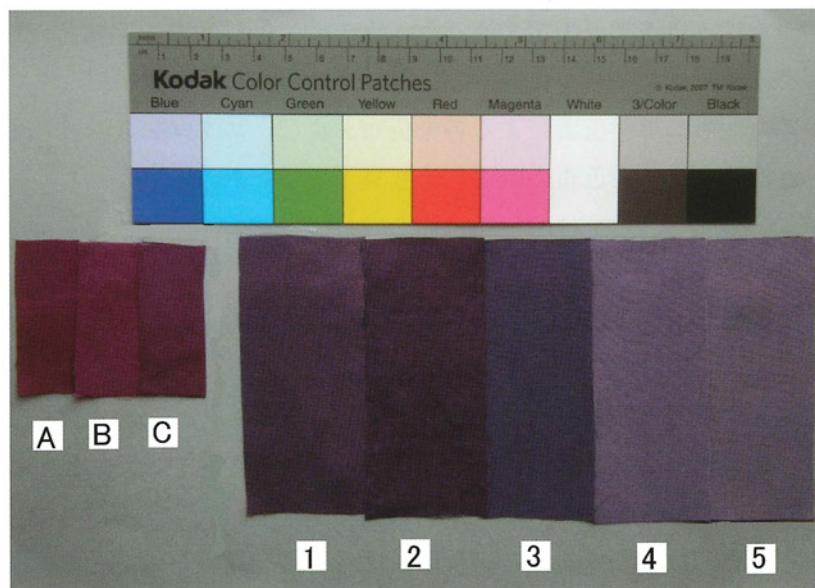


写真1 シコニン系基幹色素および紫根抽出染料による染色布

A : シコニン B : アセチルシコニン C : イソブチリルシコニン

紫根抽出染料による染色 (染浴のエタノール vol%)

1 (20%) 2 (30%) 3 (50%) 4 (55%) 5 (60%)

でも若干の染着量が認められるので、水分子の寄与がなくても、少量の染着が可能であることがわかるが、この場合の染着機構は、図1 (b) のようなモデルを考えてよいであろう。

また、図6の色度図では、エタノール容量40%から50%あたりに屈折点があり、その付近まではエタノールの比率が増すほど赤みが減少していることがわかる。これは、図2の説明で述べたように、紫根に含まれるシコニン系色素エステル脂肪酸が高級化するにしたがって赤みが減少する傾向と一致しており、エタノールの割合が増すほど、脂溶性の高い色素が染まることを示唆している。

その屈折点を過ぎると、色度点の移動方向が原点へと転向するので、赤み青みのバランスを保ったままで彩度を落とし、次第に染着の度を失っていくのがわかる。図6のこのような屈折点は、図5においてK/S値がエタノール濃度の増加に伴い急減する場合の40vol%と一致しているのも興味深く、この比率をエタノール混合比の限界比率とした。

因みに、エタノール40vol%の染浴で染めた濃色の紫根染色布を、浴比100倍の95vol%エタノール浴中に入れて、60℃、20分間の処理をおこなっても脱色はごく僅かに過ぎず、一旦、絹繊維上のアルミニウムカチオンと錯結合を完結した後のシコニン系色素は、容易にエタノールに溶けないということもわかった。

なお、参考のために主幹色素による各染色布および、エタノール/水の混合比率を変えた紫根色素による各染色布の表面色を写真1で示した。

4. 総括

本報では、アルミニウム媒染した絹に対する紫根染めの染色について、次の二つの研究目標をおき、それぞれについて結果を得た。

(1) 材料とする紫根の色素成分のバラツキが、紫根染色の発色にどのような影響を及ぼすかという問題に対する定性的な試みをおこなった。そのため、シコニンと、紫根中の2種の主要色素成分(アセチルシコニン、イソブチリルシコニン)を主幹色素に選び、それぞれの単浴で染めた場合における発色を比較した。その結果、シコニンが脂肪酸とエステル結合しているアセチルシコニン、および、イソブチリルシコニンは、シコニンに比べて赤みの少ない紫色を染めた。また、脂肪酸の炭素数が多いイソブチリルシコニンの方が、アセチルシコニンよりも赤みの少ない紫色を染めた。言い換えると、シコニンが最も赤みが多く、エステル系シコニン色素では脂肪酸基の低級な方が赤みが多い。したがって、産地別や生育条件の違いによるそれらの成分の差

が、微妙に異なる紫色を染める要因になることがわかった。

ただし、本報の実験では、染色中に酸、アルカリ類を一切使用していない。紫根染色布をアルカリ液によって後処理すると、青みの紫色に変色するので、京紫に対して江戸紫が青みであることの違いは、そうした処理の有無によるもので、その技法は一般的に知られている。

(2) 近年の紫根染め工芸染色において、紫根色素抽出にアルコール類が多用されていることから、紫根染め染浴に持ち込まれるアルコールの量が、染着量にどのような影響を及ぼすかについて調べた。実験の結果、染浴のエタノールと水との混合比において、染着量を決定づける臨界的な比率があり、本報の実験の場合は、エタノール30vol%に達するまでは、次第に染着量が増加する。増加の理由については、(a) エタノールによる紫根色素の分子状溶解。(b) 紫根色素と媒染繊維上のアルミニウムカチオンとの錯結合による染色が、アルミニウムカチオンとイオン結合しようとする水のOH⁻イオンによって競合作用を蒙るため、水の比率が少ない方が有利となるためである。しかし、染浴のエタノール量が限界を越えると急激に染着量が減少する理由は、エタノールに対する紫根色素の溶解度が増し、浴中における染料分子のエントロピー（自由度）が増大することと、錯結合染色に必要な水の極性分子が欠乏することなどが原因であることを指摘した。本報の実験では、エタノール増量の限界比率が40vol%であった。

謝 辞

本題の研究を遂行するために必要とした経費と計測設備に関して、公益財団法人覚悟会および法人事務局の皆様に変にお世話になりましたことを深く感謝いたします。また、実験材料のシコニン、アセチルシコニンを恵与下さいました旧三井石油工業株式会社生物工学研究所の藤田泰宏所長、および菅忠三氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 柏木希介；「染織の美と技術」、p.28、丸善、(1996)
- 2) 後藤捷一、山川隆平；染料植物譜、p.602、はくおう社（1937）
- 3) 藤田泰宏、菅忠三、松原浩一、原康弘；日本農芸化学会誌、vol.60、849（1986）

- 4) 下山進、片岡邦雄、野田裕子、江藤栄一、前田景；染織 *a*、No.127、48 (1991)
- 5) 山本晃久；染色工業、Vol.24、167 (1976)
- 6) 木村光雄；「伝統工芸染色技法の解説」、p35、色染社 (1990)
- 7) 佐島直三郎編；南部むらさき、p.22、南部むらさき染研究会刊 (1981)

[付記] 本題の研究によって得た実験データの一部（図 1 b、図 2 ～図 5、写真 1）は、2011年 3 月に Journal of Dye & Medicinal Plants v10.2（未刊）へ寄稿した。

《執筆者紹介》



(所 長)

氏 名 麓 泉
職 歴 武庫川女子大学教授
称 号 工学博士
専 攻 染色学
趣 味 園芸



(研究員)

氏 名 徳 山 孝 子
職 歴 神戸松蔭女子学院大学人間科学部教授
称 号 学術博士
専 攻 色彩学 感性工学
趣 味 フラワーアレンジメント



(研究員)

氏 名 上 甲 恭 平
職 歴 梶山女学園大学生生活科学部教授
称 号 工学博士
専 攻 染色機能加工学、ヘアケア科学
趣 味 庭いじり、ゴルフ



(研究員)

氏 名 坂 田 佳 子
職 歴 京都女子大学家政学部准教授
称 号 学術博士
専 攻 染色学 アパレル管理学
趣 味 茶道 愛犬の散歩

2013年3月31日 発行

発行所 公益財団法人 覚 誉 会

京都市中京区室町通御池南入

Tel 075 (211) 4171