

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 27 号

2016年3月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 27 号

2016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

均染剤作用に酸性染料の分子構造は影響するか? 3
上甲 恭平

素材の違いにおける藍染めの視覚効果
— 麻織物、絹織物、綿織物を中心に — 15
徳山 孝子

ヘナ染色羊毛布の洗浄による退色挙動
— 表面色に及ぼす界面活性剤、熱、紫外線の影響 — 27
坂田 佳子

ブータンの伝統染織品に用いられた染料と
染色技法の同定に関する非破壊的研究 39
麓 泉

ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第27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目的を車の両輪とし、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。

昨年、覚誉会では理事長が交代いたしました。監事の片岡匡三氏が、昨年5月13日開催の定時理事会で理事長（代表理事）に選任されました。前理事長の武田恒夫氏は、引き続き、理事をお務め頂きます。新理事長の片岡匡三氏は、覚誉会と繋がり深い嵯峨野高等女学校（以下、嵯峨野高女、現京都府立嵯峨野高等学校）の初代校長である尊父片岡仁志氏（昭和52年10月から平成5年5月まで本財団理事）を継いで、平成6年3月に理事、平成12年5月からは監事でいらっしゃいました。片岡匡三氏も教育者の道を歩まれ、京都府立北嵯峨高等学校校長などを歴任され、現在は、学校法人ルネス学園甲賀健康医療専門学校顧問です。

前理事長の武田恒夫氏は、平成16年から11年間に亘り、理事長の職責を果たされました。大阪大学名誉教授、日本学士院会員（専門は日本絵画史）としてご多忙のなか、覚誉会の円滑な運営、発展にご尽力賜りました。武田氏の多大なご功績に感謝、御礼申し上げます。

覚誉会の創設者矢代仁兵衛翁（以下、翁）は、「社会に対する奉仕」として、昭和11年に覚誉会を設立しました。さらに、昭和16年には独力で嵯峨野高女を創建し、これを京都府に寄贈するという大事業を成し遂げました。嵯峨野高女の教育は、翁の意を汲み、「茶道の精神」と「禅のこころ」を柱としており、この教育理念を理解、実践できる初代校長として、片岡仁志氏が決定しました。その喜びを翁は自著「楽獨」に『学校の健全な運営と校風の樹立には、人格、見識ともに備わる校長を選ばねばならぬ。当時、妙心寺山内春光院に寄寓されていた、京大名誉教授久松真一博士にその人選を依頼したところ、同博士は、西田幾太郎博士の愛弟子で、その時長野県野沢女学校の校長をしていられた片岡仁志氏を推薦された。ここに白羽の矢は片岡校長に立てられた。まずその転出方を長野県庁と交渉したが相当難航した。しかしついに新設嵯峨野高女の校長としてはるばる長野から招聘することに成功した。』と書いています。

今般、片岡匡三氏を理事長にお迎えできますことは、光栄且つ心強い限りです。職員一同心を合わせて、覚誉会のさらなる発展をめざしてまいります。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す、ごあいさつとさせていただきます。

平成28年3月
公益財団法人覚誉会 事務局

均染剤作用に酸性染料の分子構造は影響するか？

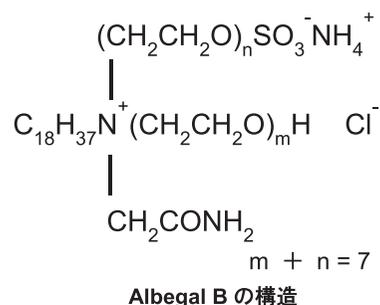
上 甲 恭 平

1. はじめに

羊毛繊維に使用される界面活性剤を主剤とした均染剤は、作用により繊維親和型均染剤、染料親和型均染剤およびその両方の作用を有する均染剤に分けられる。いずれも基本的には緩染効果をもとにして均染を計っている。これらの均染剤の作用についてはこれまでの数多くの研究¹⁾から、次のように説明されている。繊維親和型均染剤は、低温時に繊維中の染着座席を先に占め、染料の急激な吸着を抑制（染着速度を遅く）する。この場合、アニオン活性剤が使用される。染料親和型は、染料と結合（イオンの）してイオン性が弱められたコンプレックス（不溶性染料）を形成し、繊維への吸着性を緩和させる。この場合、コンプレックスの分散性を高めるため非イオン性あるいは両性活性剤が使用される。このコンプレックスは高温染色中に結合が切れ、水溶性となった染料が繊維に吸着する。

染料親和型均染剤として働く非イオン界面活性剤と染料とのコンプレックス形成と染着挙動との関係については Cravan²⁾らの報告がある。その報告では、一般に温度が上昇するとともにコンプレックスは生成し難くなり、染料の疎水性が大きい界面活性剤との相互作用が大きくなり緩染となるとしている。さらに、これらの作用は疎水性水和の寄与によるものとしている。この報告にあるように、コンプレックス形成には、染料分子の構造および水の構造が関係していることになる。

そこで、本論文では、繊維親和型均染剤として塩類を、染料親和型均染剤としてニッコール N-500（この分子構造は開示されていないが、CIBA 社の Albeval B に類似した構造である）を、染料には基本骨格構造の異なる数種のアゾ系染料とアントラキノン系染料を用い、それぞれの系における染着挙動を調べ、均染剤の作用と染料構造との関係についてより詳細に検討することとした。



2. 実験方法

2.1 試料

被染試料には、メリノ羊毛サージ生地（御幸毛織製）を使用し、ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄したものを染色試料とした。試薬はすべて試薬1級あるいは特級を生成せずにそのまま使用した。染料には、図1に示した染料を精製せずに用いた。均洗剤には、ニッコール N-500 [ニッコー技研(株)製：両性界面活性剤系] を精製せずに使用した。

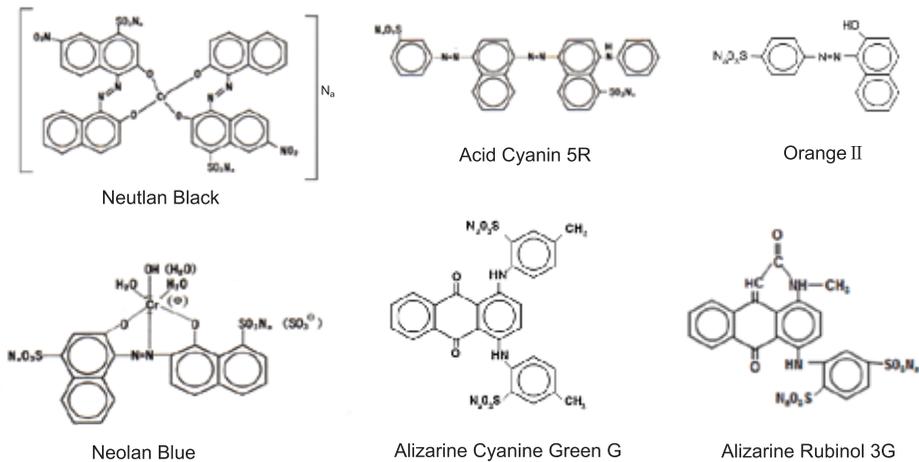


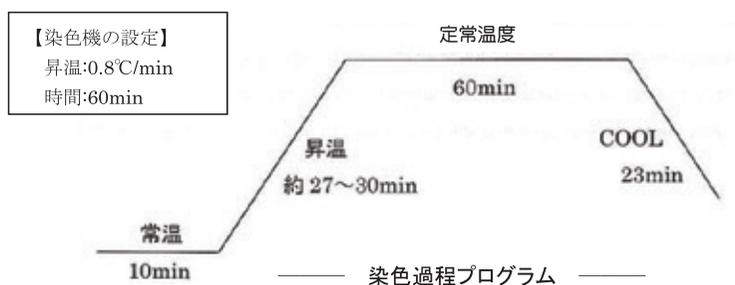
図1 使用染料の化学構造

2.2 染色方法

染料濃度を5% owf（布重量5g）、浴比を1：24（染色時の液量：120ml）となるように、図2に示した緩衝液に染料および助剤を溶解し染色溶液を調製する。染色溶液を所定のpHに調整した後、実験室用染色機用ポットに染料溶液と布試料を入れ、実験室用染色機に装着した。染色は、常温で10分間放置した後、約30分間で設定温度まで昇温、設定温度で60分間処理することで行った。その後、23分間かけて自然冷却させ、布試料を取り出し、蒸留水で2回洗浄、乾燥させた。

2.3 表面濃度の測定

染着量は繊維表面濃度より評価した。繊維表面染料濃度は分光式色差計 SA-4000 を用いて染色試料布表面の反射率を測定し、得られた反射率曲線の最大吸収波長での反射率よりクーベルカ・ムンク関数により算出した K/S 値として求めた。



〈緩衝液〉：() 内試薬は pH 調整用
 pH 2～3：硫酸ナトリウム（硫酸）
 pH 4～6：酢酸ナトリウム（酢酸、水酸化ナトリウム）
 pH 7～9：リン酸二水素ナトリウム（水酸化ナトリウム）
 塩濃度は 0.01mol/L とした。
 〈均洗剤〉：ニッコール N-500 を 1、2%w/w とするよう添加した。

図 2 染色温度設定と染料溶液組成

3. 結 果

3.1 アゾ系染料に対する作用

3.1.1 Neutlan Black 染色系

分子量の最も大きい Neutlan Black の染色性について検討した。図 3 は pH 2～8 に調製した塩のみを添加した溶液で染色した染色温度と染着量 (K/S) との関係 [グラフ-(A)-] と pH 2～8 に調製した塩と均染剤 (ニッコール N-500) を添加した溶液で染色した染色温度と K/S との関係 [グラフ-(B)-] を示したものである。

均染剤無添加系での K/S-染色温度との関係では、いずれの染浴 pH においても 40℃ではほとんど染着できず、温度の上昇とともに染着が進むようになり、100℃で最も高い染着量を示した。また、80℃を除いて染浴 pH による染着量はほぼ一致しており、染浴 pH による繊維内部での荷電状態がほとんど影響しないことがわかる。ただ、80℃では pH により染着量に差が見られ、内部荷電状態の影響が見られるが、この場合も昨年報告したように添加塩の影響のため、一般的に言われてきた pH との関係は得られていない。

この結果は、羊毛繊維は低温ではこの染料サイズが侵入できる細孔 (穴) を有しておらず、温度上昇により膨潤が進めにつれて染着可能となるサイズの細孔が形成されることを示している。また、この染料は形成された細孔内に荷電基への染着の寄与は小さく、主として疎水性相互作用により染着していることがわかる。

一方、N-500 添加系での染色では、pH 4 を除いて 80℃ までは染着が抑えられ、その後 100℃ にかけて急激に染着量が増加する染着挙動を示した。なお、80℃ での結果では、無添加系と同様に染浴 pH 2~6 までは染浴 pH による内部荷電状態が反映したかのように、pH 2、3 (硫酸ナトリウム) と 4、5、6 (酢酸ナトリウム) との間では、繊維内部の正の帯電量が減少により染着量が減少している。しかし、pH 6~8 の負の帯電量が増加した系では、染着量はほぼ同じになった。

3.1.2 Acid Cyanin 5R 染色系

Neutlan Black 染色系では、pH を 2~8 と酸、アルカリおよび塩を変えて調整した

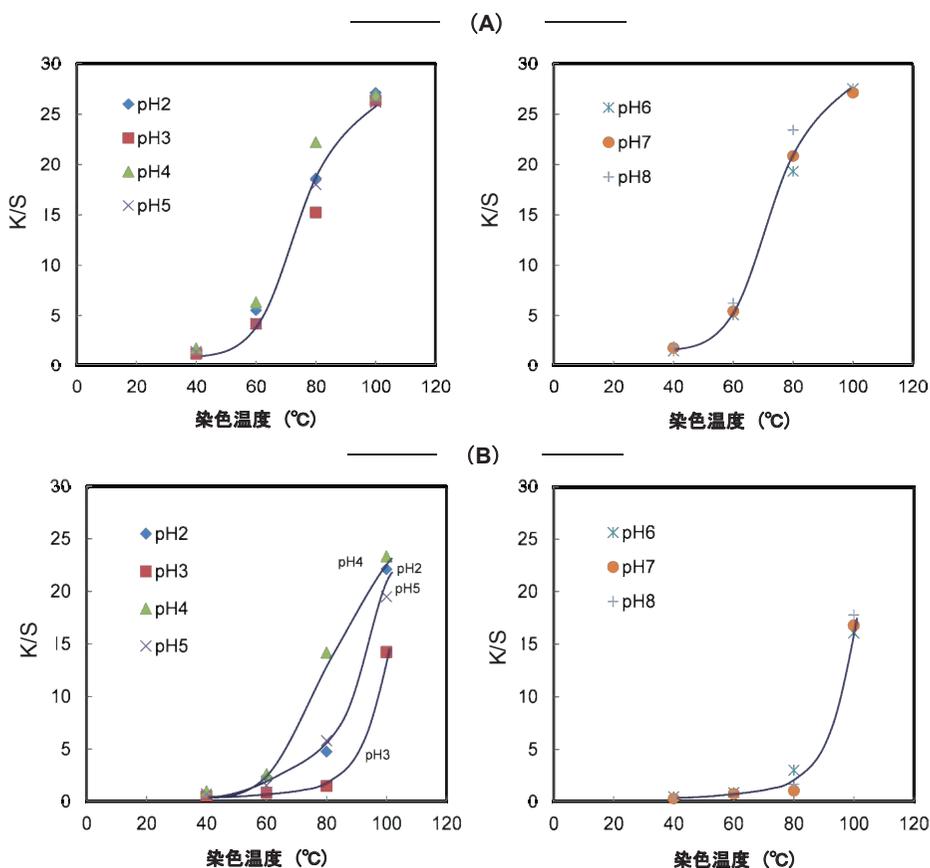


図3 Neutlan Black での染色における pH 2~8 に調製した塩添加溶液での染色温度と染着量 (K/S) との関係 [-(A)-] と塩/N-500 添加溶液での染色温度と K/S との関係 [-(B)-]

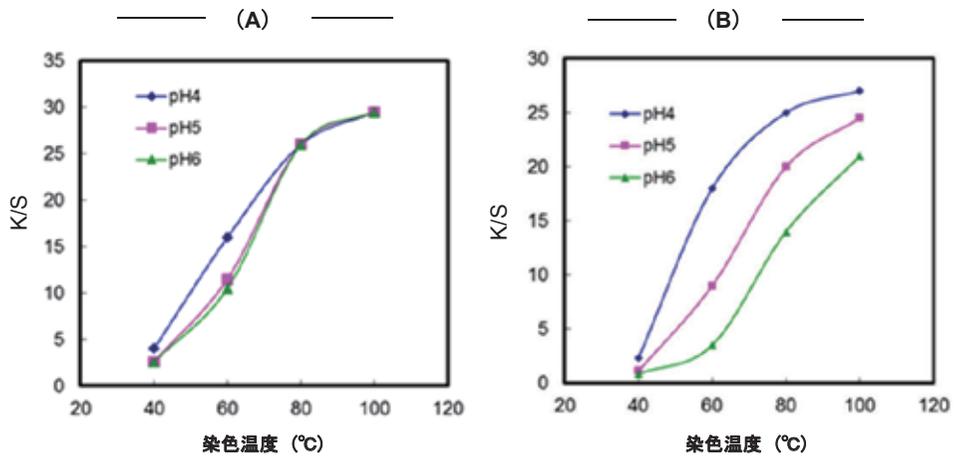


図4 Acid Cyanin 5R での染色における pH 4~6 に調製した酢酸ナトリウム添加溶液での染色温度と染着量 (K/S) との関係 [-(A)-] と酢酸ナトリウム/N-500 添加溶液での染色温度と K/S との関係 [-(B)-]

が、特に塩の影響が現われたことから、Acid Cyanin 5R 染色系以降は酢酸/酢酸ナトリウムにより調製した pH 4~6 での N-500 無添加および添加染浴で染色した結果について示す。まず、図4に Acid Cyanin 5R 染色系での K/S 値と染色温度との関係を示した。

均染剤無添加系での K/S-染色温度との関係では、Neutlan Black と類似の関係が得られており、この分子サイズの染料においても、染浴 pH による繊維内部での荷電状態の影響をほとんど受けないことがわかる。

一方、均染剤添加系では、染浴 pH 4~6 では 60°C においても内部荷電状態が反映し、繊維内部の正の帯電量の増加とともに染着量が増加する K/S-染色温度曲線を描いた。また、この染料においても均染剤添加により染着量が低下するが、その低下割合は pH が高くなるにつれて大きく低下している。ただ、60°C での染色では、80°C、100°C の場合と異なり、pH 4 では均染剤添加系の方が染着量が高くなり、pH 5 ではほとんど差がなく、pH 6 ではかなり減少している。

3.1.3 Neolan Blue 染色系

次に、レベリング染料の属する Neolan Blue 染色系での染色の結果を図5に示した。まず、均染剤無添加系での K/S-染色温度との関係であるが、染浴 pH 4~6 の酸性サイドでは、Neutlan Black や Acid Cyanin 5R での挙動とことなり、染浴 pH による織

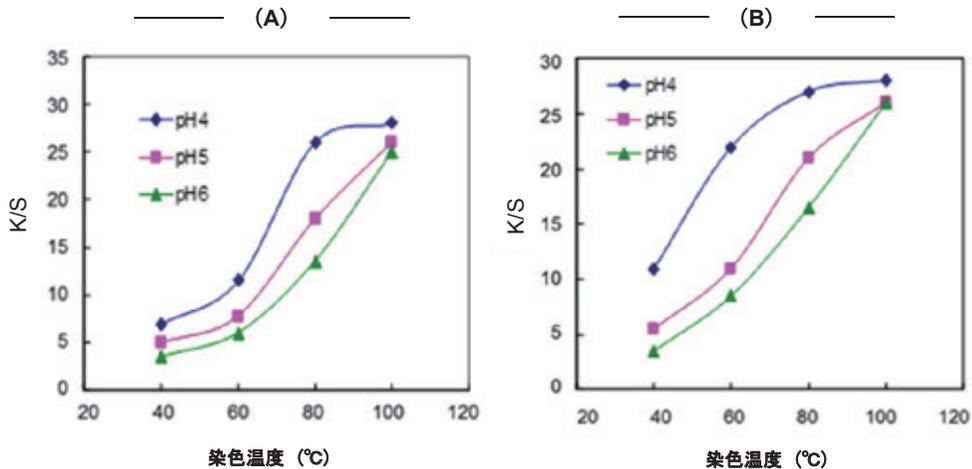


図5 Neolan Blue での染色における pH 4～6 に調製した酢酸ナトリウム添加溶液での染色温度と染着量 (K/S) との関係 [-(A)-] と酢酸ナトリウム/N-500 添加溶液での染色温度と K/S との関係 [-(B)-]

維内部での荷電状態を反映したように、正荷電数の減少とともに染着量も低下している。また、pH 間での染着量の差は染色温度によらずほぼ一定となっていた。

このことは、分子量の大きいミーリングタイプに分類される Neutlan Black や Acid Cyanin 5R での染着挙動とは異なっている。この差違は、ミーリングタイプに属する染料は疎水性相互作用により染着の寄与が大きいものに対して、レベリングタイプの染料は静電相互作用の寄与が大きいことに起因するものと考えられる。

一方、均染剤添加系 pH 4～6 では、これまでの染料で見られていた染着量の低下が見られず、逆に増大している。特に、pH 4 でその傾向が顕著であり、40℃、60℃においてはほぼ2倍の染着量となっており、N-500 は緩染剤ではなく促染剤として作用していることになる。

3.1.4 Orange II 染色系

続いて、最も分子量の小さい染料のひとつである Orange II についても、同様の実験を行った。ただし、染料濃度は K/S 値が 15 以下となるように 2% owf で行った。図 6 に pH 4～6 に調製した均染剤無添加および添加染浴で染色した染色布の K/S 値と染色温度との関係を示した。

まず、均染剤無添加系の結果から明らかなように、40℃と100℃との染着量に大きな差がないことから、40℃で羊毛繊維に形成される細孔のサイズは Orange II が浸透

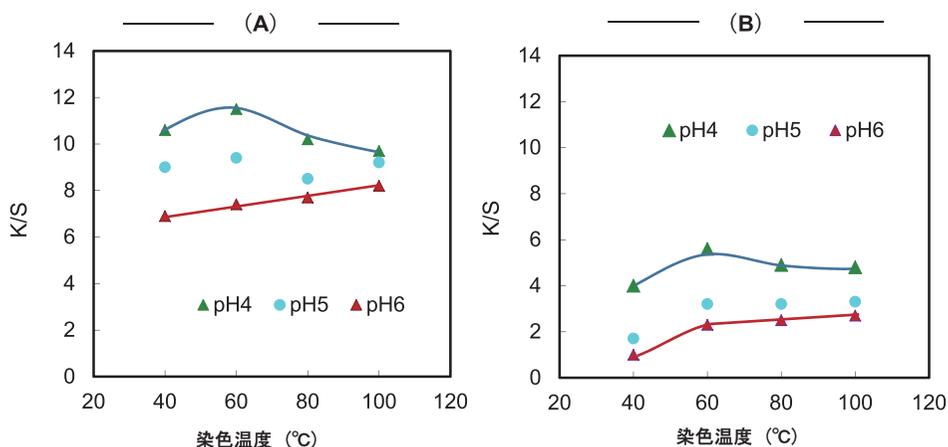


図6 Orange IIでの染色における pH 4~6 に調製した酢酸ナトリウム添加溶液での染色温度と染着量 (K/S) との関係 [-(A)-] と酢酸ナトリウム/N-500 添加溶液での染色温度と K/S との関係 [-(B)-]

できるに十分なサイズであることがわかる。さらに、染浴 pH による繊維内荷電状態に相応した染着性を示しており、染着において静電的相互作用の寄与が強いことがわかる。

均染剤添加系の結果では、いずれの pH の染着量も無添加系でのそれより顕著に低下しており、均染剤は緩染剤として作用している。

以上、分子量の異なるアゾ系染料を用いて、均染剤ニコール N-500 のそれぞれに染料に対する染着挙動への影響について検討した。この結果、均染剤 N-500 は染料と親和性を有しているが、それにより誘引される効果は一律ではなく、染料特性（分子量、形状、サイズ、親水/疎水バランス）によって異なり、見かけ上違った染着挙動として現われることが明らかになった。

続いて、基本骨格構造が異なるアントラキノン系酸性染料についても同様に検討する。

3.2 アントラキノン系染料に対する作用

3.2.1 Alizarine Cyanine Green G 染色系

まず、アントラキノン系染料においても、染浴 pH を 4~6 とした塩添加溶液系と塩/均染剤添加溶液系での染色温度と染着量 (K/S) との関係を求め、その結果を図 7 に示した。なお、以下の実験では K/S 値を 20 以下とするため染料濃度を 1% owf

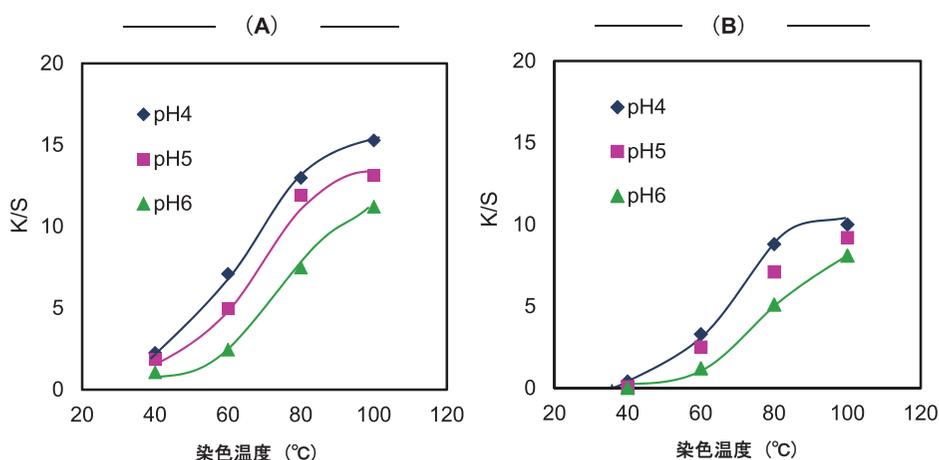


図7 Alizarine Cyanine Green Gでの染色における pH 2～6 に調整した塩添加溶液での染色温度と染着量 (K/S) との関係 [-(A)-] と塩/N-500 添加溶液での染色温度と K/S との関係 [-(B)-]

とした。

塩添加系での 60℃ 結果を Acid Cyanin 5R (分子量：681.65) の結果と比較すると、Acid Cyanin 5R では染浴 pH による繊維内部での荷電状態の影響がわずかに認められたが、Alizarine Cyanine Green G (分子量：622.57) では、pH が高くなるにつれて染着量が低下しており、明らかに繊維内部の荷電状態が反映されている。この差違は、両染料の分子量に大きな違いが見られないことから、分子構造に基づく染料分子と繊維分子との結合様式の差異が反映しているものと考えられる。

一方、均染剤添加の影響であるが、いずれの pH においても明らかな染着量が低下しており、N-500 は緩染剤として作用している。

3.2.2 Alizarine Rubinol 3G 染色系

Alizarine Cyanine Green G と類似構造をもつ Alizarine Rubinol 3G においても、pH 4～6 に調整した酢酸ナトリウムおよび酢酸ナトリウム/N-500 添加溶液で染色した結果を図 8 に示した。

塩添加染色系の Alizarine Rubinol 3G の染色では、いずれの染色温度においても、Cyanine Green G と同様に pH 4、5、6 と pH が高くなるにつれて、染着量が低下しており繊維内の荷電状態に応じた染着性を示している。

一方、均染剤添加系では、pH 4、5 では、N-500 無添加の染着量と比べ、60℃にお

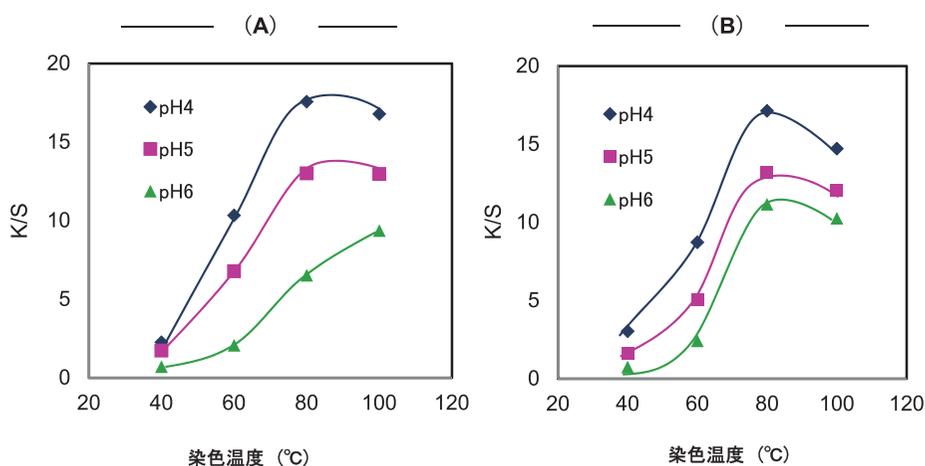


図8 Alizarine Rubinol 3Gでの染色における pH 4～6 に調製した酢酸ナトリウム添加溶液での染色温度と染着量 (K/S) との関係 [-(A)-] と酢酸ナトリウム/N-500 添加溶液での染色温度と K/S との関係 [-(B)-]

いて若干低下しているが、80°C、100°Cではほぼ同一の染着量となっている。それに対して、pH 6 の 60°C では、N-500 添加の影響は見られないが、80°C、100°C は明らかに染着量が増大していることがわかる。このことは、均染剤 N-500 は染浴 pH に依存するが、染着量を増大させる促染剤として作用しており、この染色条件下では、緩染作用を示さないと言える。

以上のように、染料構造によって添加効果が異なることから、均染剤 N-500 は染料構造によって染料との相互作用に違いがあると言えるが、染料の骨格構造は均染剤の作用に基本的には関与していないと考えられる。

ところで、ここまでの染色系は、実用染色で用いられている染浴条件をモデルとしており均染剤だけでなく塩が添加されている。塩は繊維親和型均染剤としての役割と水の構造や水和構造に影響をおよぼしていることが知られており、これまでの結果は均染剤のみの作用によるものではなく、均染剤と塩との相乗作用であると考えられる。そこで、塩無添加染色系と均染剤添加系について検討することとした。

3.3 塩無添加染色系での均染剤添加効果

図9は、均染剤の作用が一律でなかった Allizarine Rubinol 3G に対して、染浴 pH を酢酸および水酸化ナトリウムで調整した染色系および N-500 添加染色系での染着量 (K/S) と染色温度との関係を示したものである。

酢酸調整染色系（pH 4、5）および水酸化ナトリウム調整系（pH 6）では、pH 4、5、6 と繊維内荷電状態を反映しているものの、pH 4 と 5 での 80℃、100℃ では染着量に差が見られていない。それに対して、N-500 添加染色系では、いずれの染浴 pH においても、明らかに染着量が増大し、かつ温度の影響も同じであることを示す K/S-温度曲線を描いた。このことから、この染色条件下では均染剤 N-500 は Alizarine Rubinol 3G に対して促染剤として作用することがわかる。

この点を確認するため、構造が異なるアントラキノン系染料である Allizarine Cyanine Green G についても同様の実験を行ったが、その結果、同一傾向の結果が得られており、均染剤 N-500 はアントラキノン系染料に対しては促染剤として働くようである。

ところで、図 8 での酢酸ナトリウム添加染色系では、N-500 は明確な緩染あるいは促染効果を示していなかったが、この原因は、酢酸ナトリウム添加染色系での染着量 [図 8 (A)] が無添加系での染着量より顕著に増大しており、塩による促進効果と均染剤のコンプレックス形成作用との影響により、結果的に均染剤の作用が不鮮明なものとしたと考えることができる。

3.4 N-500 の添加濃度の影響

Allizarine Cyanine Green G と Allizarine Rubinol 3G とでは N-500 添加効果が逆の

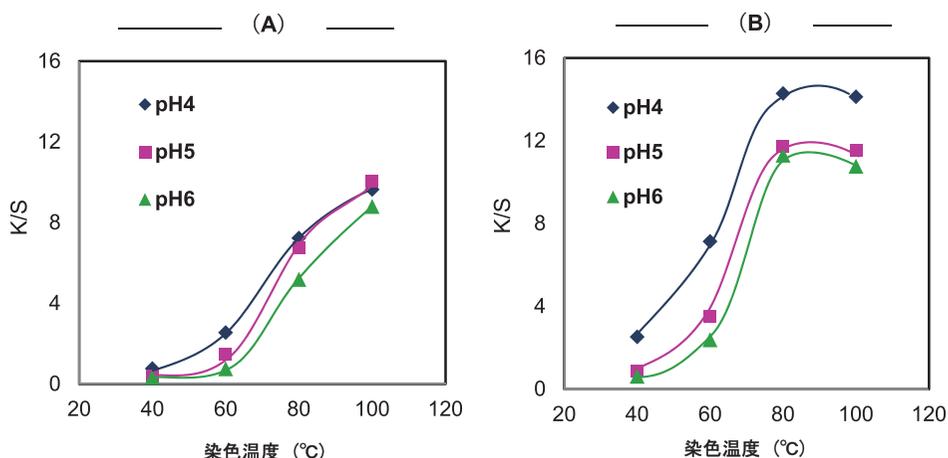


図 9 Alizarine Rubinol 3G での染色における pH 4～6 に調製した酢酸調整染色系での染色温度と染着量 (K/S) との関係 [-(A)-] と酢酸/N-500 添加染色系での染色温度と K/S との関係 [-(B)-]

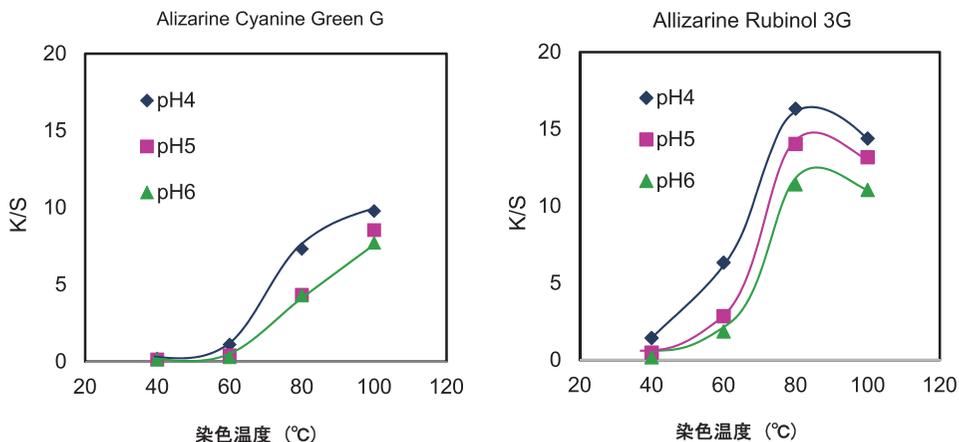


図10 Alizarine Cyanine Green G と Allizarine Rubinol 3G の染色における pH 4～6 に調整した酢酸ナトリウム/N-500 (2%w/w) 添加溶液での染色温度と K/S との関係。

関係なあることから、添加濃度により作用に違いが現われるかをどうかについて N-500 濃度を 2%w/w とし、他の条件はこれまでの条件に準じて染色温度と K/S との関係を求めた。その結果を図 10 に示す。

Allizarine Cyanine Green G は、図 7 (B) の結果とほぼ同じ結果となり、Allizarine Rubinol 3G も同様に図 9 (B) の結果と若干違いはあるがほぼ変わらない結果となった。このことから、均染剤は両染料に対して 1%以上添加してもその作用は変わらず、その効果も大きく変わらないことがわかる。このことを確認するため、塩無添加での N-500 添加染色系 (1%および 2%w/w 添加) についても同様に実験したところ、同傾向の結果が得られた。このことから、N-500 は Alizarine Cyanine Green G では緩染的に、Allizarine Rubinol 3G には促染的に働くようである。

4. 考 察

今回使用した N-500 は両性界面活性剤であり染料親和型均染剤に分類されるが、もし、繊維親和型として染料よりも優先的に繊維内部に浸透し荷電基近傍に吸着しているのならば、染着するには染料との交換が起こる必要がある。とすれば、いずれの染料においても緩染的に作用することになる。しかし、染料によっては促染効果が認められることから、N-500 が優先的に繊維内部に浸透する繊維親和型均染剤として作用しているとは言えない。

したがって、N-500 は少なくとも緩染効果をもたらした染料に対しては、これまで

に考えられてきたように染料親和型均染剤としてコンプレックスを形成することによる効果であると言える。しかし、このコンプレックス形成は染料構造および添加塩に影響を受け、コンプレックスの安定性は異なるようである。このことが、ある染料において促染効果が得られたことに関係しているものと考えられる。

N-500 が促染剤としての作用は、N-500 がキャリヤー的作用をするとは考え難いことから、繊維表面濃度を増大させるように働いていると考えざるを得ない。詳細は不明であるが、このような作用は、均染剤無添加での溶液中での染料の会合／解合のバランスと繊維表面に形成される N-500 の吸着膜の荷電状態との関係から、この膜への吸着が均染剤無添加の繊維表面吸着よりも増大したためと考えることができる。この作用はいずれの染料でも同様の現象が起こっても良いはずであるが、緩染効果が見られた染料はバルク中で形成したコンプレックスが安定であり、そのため繊維表面層の N-500 への吸着が阻害されていると考えると一応説明がつく。今述べたことの真意は、今後の検討に委ねたい。

5. 結 論

母体構造の異なるアゾ系染料とアントラキノン系染料に対する均染剤 N-500 の作用効果について検討した。その結果、本実験で使用した添加濃度（1%～2% w/w）範囲において、N-500 は染料骨格母体にかかわらず染料によって緩染剤として働いたり促染剤として働いたりすることが明らかになった。この原因は N-500 と染料より形成されるコンプレックスの安定性が、染料の構造により異なり、より安定であれば緩染となり、詳細は不明であるが不安定な場合は促染となるものと推察された。

文 献

- 1) 木村光雄、「染浴の基礎物理化学（40～50 p）」、繊維研究所、(1979)。
- 2) B. R. Craven, and A. Datyner, J. Soc. Dyers & Col., 77, 304 (1961).

素材の違いにおける藍染めの視覚効果

— 麻織物、絹織物、綿織物を中心に —

徳山孝子

1. 諸言

藍色は寒色であるため、夏は涼しい色と喜ばれている。特に浴衣の藍は、日本の伝統色とされている。藍色を染める素材は、麻、綿が一般的であるが、現在は様々な素材に対して試みられている。藍色は、染める回数によっていろんな色味があり、趣きが変わるところに魅力がある。

2014年度の覚誉会繊維染色研究所論文集『葆光』では、『麻織物における藍染めの視覚効果』について報告した¹⁾。その結果、藍色に見える試料はごく暗い紫みの青、見えない試料は黒に近い青とくすんだ青であることがわかった。一般的な藍色の色感覚は、暗いイメージを持つ色であることがわかった。

一般に、藍色は濃い青い色の色名としてもちいられている²⁾。藍には、大別して蓼藍^{たてあゐ}と木藍^{あゐき}がある。日本で藍といえば蓼藍^{たてあゐ}であり、徳島県吉野川流域で採れる阿波藍をはじめ日本の各地でつくられる。蓼藍は、濃く染めると赤みが増し、紫に近づく³⁾が、色に関わる書籍によっては、色名の表現が異なる。『色の手帳』では、藍はくすんだ青。藍瓶に浸けるごとに濃くなり、順次、かめのぞき（瓶覗）、あさぎ（浅葱）、はなだ（縹）、あゐ（藍）、こん（紺）などと分けて呼ばれる⁴⁾。『カラーコーディネート用語辞典』の藍色は、「濃い海の色や深く濃い青色」と記されている⁵⁾。『色・彩飾の日本史』では、「藍染の青色に薄く黄色をかけた緑みの青色であり、紺と違って赤みを含まず、はなだのような純正な青色ではない」と記されている⁶⁾。藍色は、染める回数によって濃淡があらわれるため、藍色の色感覚が時代や素材によって異なると考えられる。

そこで、人々がイメージする藍色は、時代や素材により色の感じ方が異なるため、現在の女子大生はどのような染料で染めた絹織物と綿織物を藍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、藍色に見える、見えない感判定によりシェッフエの一对比較法を用いた。

2. 方 法

2.1. 提示刺激

判定に用いる試料は、絹織物と綿織物を藍色に染めた各5種類ずつである。絹織物と綿織物の各5種類ずつの試料は、次の染料で染めた。尚、各5種類ずつの試料は、藍染工房藍玉（徳島県鳴門市大麻町大谷字井利の肩 15-20）の玉木万立子氏の工房にて染色したものである。工房では、4つのかめがある。1かめは、2014年3月24日藍建て、2014年3月31日染め始める。2かめは、2014年5月8日藍建て、2014年5月17日染め始める。3かめは、2014年6月5日藍建て、2014年6月21日染め始める。4かめは、2014年1月4日藍建て、2014年1月10日染め始めた。

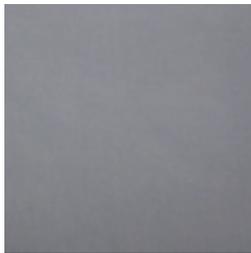
絹織物は、染める前にお湯（ぬるま湯）につけてから2、3、4かめを使用し染め始めた。染め回数は、次の通りである。

試料1：4かめで10もみ（試料1の試料名をS1とする）

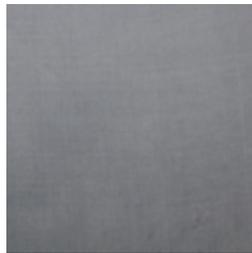
試料2：4かめで10もみ、3かめで10もみ×3（試料2の試料名をS2とする）

試料3：4かめで10もみ、3かめで10もみ×3、3かめで20もみ×2、3かめで30もみ10秒浸けこみ（試料3の試料名をS3とする）

試料4：4かめで10もみ、3かめで10もみ×3、3かめで20もみ×2、3かめで



試料1 : S1



試料2 : S2



試料3 : S3



試料4 : S4



試料5 : S5

30 もみ 10 秒浸けこみ、2 かめで 10 もみ 3 分浸けこみ、2 かめで 10 もみ 5 分浸けこみ、2 かめで 10 もみ 3 分浸けこみ（試料 4 の試料名を S4 とする）

試料 5 : 4 かめで 10 もみ、3 かめで 10 もみ×3、3 かめで 20 もみ×2、3 かめで 30 もみ 10 秒浸けこみ、2 かめで 10 もみ 3 分浸けこみ、2 かめで 10 もみ 5 分浸けこみ、2 かめで 10 もみ 3 分浸けこみ、2 かめで 10 もみ 5 分浸けこみ×2、2 かめで 20 もみ 5 分浸けこみ、2 かめで 20 もみ 10 分浸けこみ×3、2 かめで 10 もみ 15 分浸けこみ（試料 5 の試料名を S5 とする）

綿織物は、1、3、4 かめを使用した。染め回数は、次の通りである。

試料 6 : 4 かめで 20 もみ（試料 6 の試料名を C1 とする）

試料 7 : 4 かめで 20 もみ、1 かめで 10 もみ 10 分浸けこみ（試料 7 の試料名を C2 とする）

試料 8 : 4 かめで 20 もみ、1 かめで 10 もみ 10 分浸けこみ、1 かめで 10 もみ 10 分浸けこみ×3、3 かめで 10 もみ（試料 8 の試料名を C3 とする）



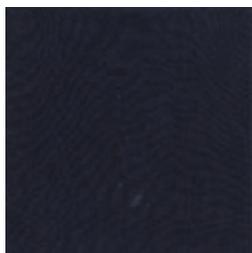
試料 6 : C1



試料 7 : C2



試料 8 : C3



試料 9 : C4



試料 10 : C5

試料9：4かめで20もみ、1かめで10もみ10分浸けこみ、1かめで10もみ10分浸けこみ×3、3かめで10もみ、1かめで10もみ5分浸けこみ5分乾燥、1かめで10もみ15分浸けこみ10分乾燥、1かめで10もみ10分浸けこみ10分乾燥×2（試料9の試料名をC4とする）

試料10：4かめで20もみ、1かめで10もみ10分浸けこみ、1かめで10もみ10分浸けこみ×3、3かめで10もみ、1かめで10もみ5分浸けこみ5分乾燥、1かめで10もみ10分浸けこみ10分乾燥×2、3かめで10もみ15分浸けこみ10分乾燥、3かめで10もみ10分浸けこみ10分乾燥×5、1かめで10もみ10分浸けこみ10分乾燥（試料10の試料名をC5とする）

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、絹織物と綿織物のL*a*b*値を測定した（表1、2）。絹織物は白台紙が透けているが、そのまま測色した。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。図1と図2は、2014年度の「麻織物における藍染めの視覚効果」のL*a*b*値を記した。麻織物の試料1はH1、試料2はH2、試料3はH3、試料4はH4、試料5はH5とした⁷⁾。

表1 絹織物のL*a*b*値

試料	L* (D65)	a* (D65)	b* (D65)	C*
S1	76.32	-4.66	-10.97	11.92
S2	58.91	-5.32	-16.90	17.72
S3	50.86	-2.80	-18.04	18.25
S4	44.77	0.67	-15.91	15.93
S5	40.30	1.95	-10.38	10.56

表2 綿織物のL*a*b*値

試料	L* (D65)	a* (D65)	b* (D65)	C*
C1	72.61	-5.68	-15.58	16.58
C2	44.00	-4.95	-21.16	21.73
C3	24.10	-0.41	-20.33	20.33
C4	16.77	2.03	-14.11	14.25
C5	13.15	2.33	-7.34	7.70

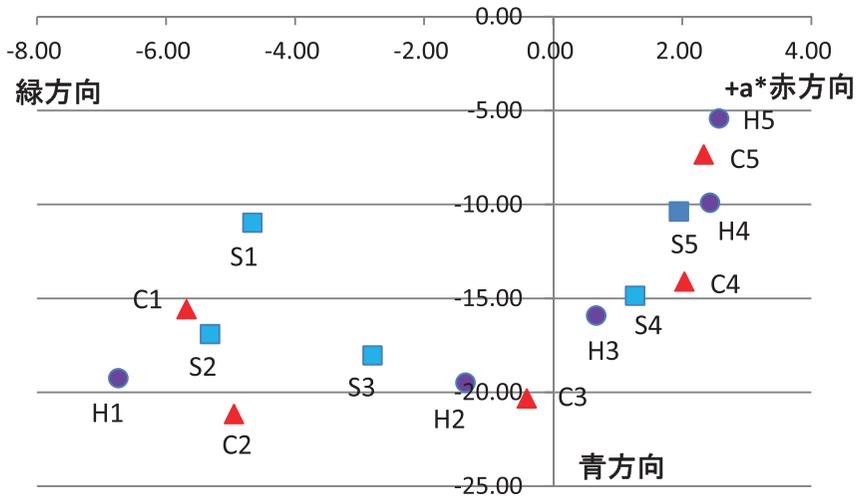


図1 色度図

H：麻織物、S：絹織物、C：綿織物

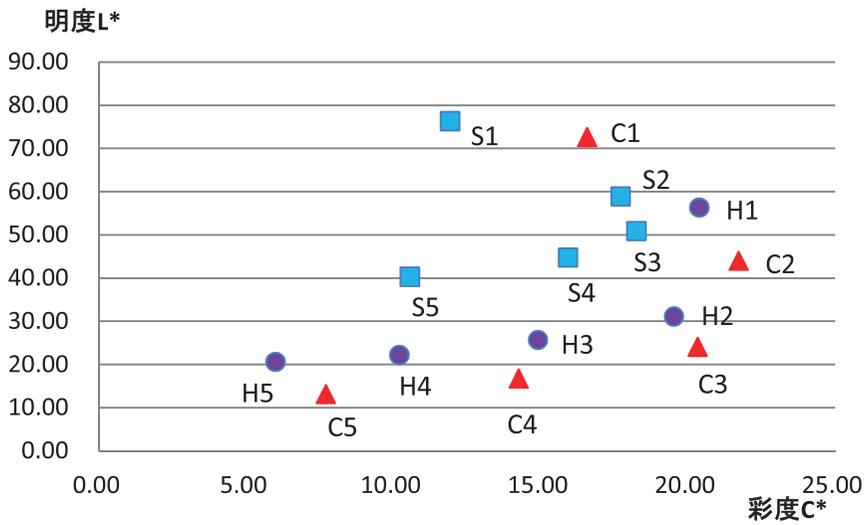


図2 色調図 (L* は明度、C* は彩度に相当する)

H：麻織物、S：絹織物、C：綿織物

- 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

シエツフェの一対比較法を用いて、藍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⁸⁾を用い分散分析を行い、試料の間に被験者が藍色に見える、見えない感の差を感じたかどうかを検討した。各試料5種類の相対的な藍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。

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

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

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. 絹織物と綿織物の藍色に見える、見えない感の分散分析結果

絹織物と綿織物の藍色に見える、見えない感判定により得られたデータから、藍色に見える、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3、4)。その結果、絹織物と綿織物の藍色に見える、見えない感判定の主効果は、藍色に見える、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、藍色に見える、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み合わせがあるものの藍色に見える、見えない感に対して人は藍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3 絹織物の藍色に見える、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	F0.01
主効果 (S _a)	146.65**	5.63
組み合わせ効果 (S _r)	11.66**	3.69

表4 綿織物の藍色に見える、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	F0.01
主効果 (S _a)	299.41**	5.63
組み合わせ効果 (S _r)	16.63**	3.69

3.2. 絹織物と綿織物の藍色に見える、見えない感の平均嗜好度

図4は、絹織物の藍色に見える、見えない感の平均嗜好度である。絹織物の藍色に見える、見えない感判定の各試料は、試料に対して「藍色に見える、見えない」を感

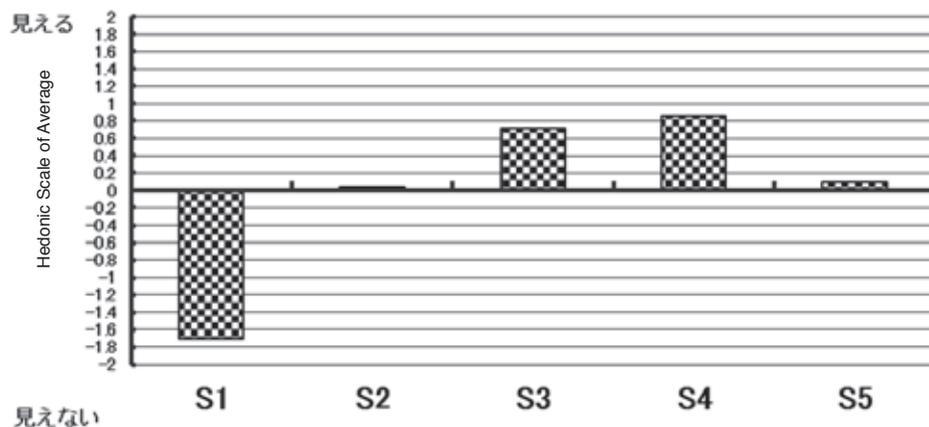


図4 絹織物の平均嗜好度（藍色に見える、見えない感判定）

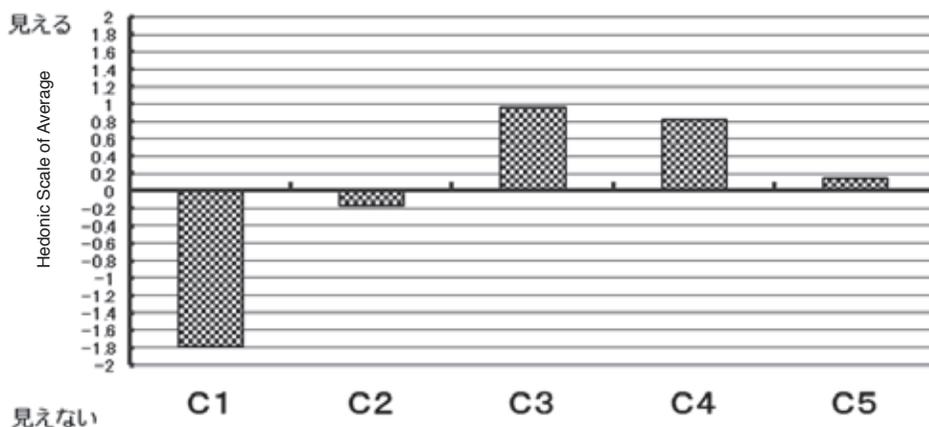


図5 綿織物の平均嗜好度（藍色に見える、見えない感判定）

じていた。

試料のS2、S3、S4、S5は、プラス側にあり藍色に見えると感じ、試料のS1はマイナス側にあり藍色に見えないと感じていた。一番藍色に見える試料はS4、次にS3、次にS5、次にS2であった。藍色に一番見えない試料は、S1であった。

図5は、綿織物の藍色に見える、見えない感の平均嗜好度である。綿織物の藍色に見える、見えない感判定の各試料は、試料に対して「藍色に見える、見えない」を感じていた。

試料のC3、C4、C5は、プラス側にあり藍色に見えると感じ、試料のC1、C2はマ

イナス側にあり藍色に見えないと感じていた。一番藍色に見える試料は C3、次に C4、次に C5 であった。藍色に一番見えない試料は C1、次に C2 であった。

4. 考 察

絹織物と綿織物に藍染めをした試料は、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藍色に見える絹織物は、S4 の試料、次に S3 の試料、次に S5 の試料、次の S2 の試料であった。藍色に見えない織物は、S1 であった。藍色に見える綿織物は、C3 の試料、次の C4 の試料、次の C5 の試料であった。藍色に見えない織物は、C1、次に C2 であった。

今回用いた試料は図 1 色度図と図 2、3 色調図から絹織物のごくうすい灰みの青色であることがわかった。このことから実験に用いた試料は、「絹織物の藍色は、ごくうすい灰みの青」「綿織物の藍色は、ごく暗いくすんだ紫みの青」と説明することができた。福田氏⁹⁾は、「藍は濃い青い色」と。内田氏¹⁰⁾は「濃く染めると赤みが増し紫みに近づく」と説明している。このことから福田氏や内田氏の通説を支持しない結果となった。ここで用いた試料は、染める回数を多くすればするほど「黒に近いごく暗い青」であったため、藍色に染める回数により「ごくうすい藍、うすい藍、暗い藍、黒に近いごく暗い藍」の試料に対して藍色に見えるか、見えない感判定を行った結果であると考えられる。ここでは特に、綿、麻、絹織物の試料のため素材の違いが影響したと考えられる。

藍色は、染液に浸ける回数によって染め上がりの濃淡がことなるため、一般的な藍色の色感覚を書籍の色見本から検討した。書籍『草木染 色と手法』¹¹⁾、『草木染 木綿・麻の色〈百色〉』¹²⁾の色見本の表面を分光測色計 (MINOLTA CM-600d) により、 $L^*a^*b^*$ 値を測定した。『草木染 色と手法』の藍色は、綿 $L^*=23.05$ 、 $a^*=1.06$ 、 $b^*=-17.82$ と絹 $L^*=31.76$ 、 $a^*=1.3$ 、 $b^*=-21.23$ と『草木染 木綿・麻の色〈百色〉』の綿 $L^*=26.11$ 、 $a^*=-0.11$ 、 $b^*=-19.26$ であった。ここで用いた試料絹、綿織物と一致した。『草木染 木綿・麻の色〈百色〉』の麻浅葱 $L^*=46.71$ 、 $a^*=-7.35$ 、 $b^*=-8.26$ と麻藍納戸 $L^*=35.76$ 、 $a^*=0.56$ 、 $b^*=-4.39$ は、ここで用いた麻織物と同じ素材であるが、5 試料より明度が高く明るい藍色となり、麻の浅葱と藍納戸とは一致しなかった¹³⁾。藍色の色感覚は、暗いイメージを持つ色であることがわかった。

一番藍色に見える C3、H3 の試料、次の C4、H2 の試料は、ごく暗い藍であったと考えられる。今回用いた藍色に見える絹織物は、S4、次に S3、次に S5、次に S2 の灰みの青の結果から『色の手帳』¹⁴⁾の「瓶覗 (かめのぞき) / 覗色 (のぞきいろ) 淡

い藍色。藍瓶にちょっと浸けただけの色の意から。ごくうすい青」という通説を支持しない結果となった。ここで用いた試料は、白台紙に貼り付けた試料を測色したため、「灰みの青」であると考えられる。

藍色に見えない試料 S1、C1 は、かめでもみをしただけのため、明度の高い藍色は見えないことがわかった。

5. 結 論

素材の違いにおいて女子大生がイメージする藍色は、どのような染料で染めた絹織物と綿織物を藍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) 絹織物と綿織物の藍染めをした試料は、私達の視覚に影響を及ぼしていることがわかった。このことから藍色に見える織物は、S4、S3、S5、S2、C3、C4、C5 の試料であり、藍色に見えない試料は S1、C1、C2 の試料であった。
- 2) 絹織物の藍色に見える試料は灰みの青、見えない試料は明度の高い明るい青であることがわかった。
- 3) 綿織物の藍色に見える試料はごく暗い青、見えない試料は絹織物と同じ明度の高い明るい青であることがわかった。
- 4) 一般的な藍色の色感覚は、暗いイメージを持つ色であるが、今回の試料は絹織物のため、明度が低い灰みの青であることがわかった。このことから絹織物は、薄い素材のため、白台紙の影響と考えられる。
- 5) 被験者は、麻、絹、綿織物の素材の違いがあるものの「灰みのごく暗い藍色」のイメージで藍色に見えるると判別していることがわかった。

引用文献

- 1) 徳山孝子：『麻織物における藍染めの視覚効果』、公益財団法人覚誉会、覚誉会繊維染色研究所論文集『葆光』、第 26 号、2015 年 3 月 31 日、pp. 21～29
- 2) 福田邦夫著：『新版色の名前 507』、株式会社主婦の友社、平成 24 年 11 月 30 日、pp. 231
- 3) 内田広由紀著：『和の色事典』株式会社視覚デザイン研究所、平成 20 年 7 月 25 日、pp. 218
- 4) 尚学図書編集：『色の手帳』、株式会社小学館、昭和 61 年 8 月 20 日、pp. 155
- 5) 尾上孝一、金谷喜子、田中美智、柳澤元子編集：『カラーコーディネート用語辞典』、株式会社井上書院、pp. 44

- 6) 長崎盛輝：『色・彩飾の日本史』、株式会社淡交社、平成2年6月5日、pp. 116
- 7) 上掲 1)
- 8) 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、pp. 366
- 9) 上掲 2)
- 10) 上掲 3)
- 11) 山崎青樹：『草木染 色と手法』、株式会社美術出版社、昭和49年3月25日、綿8番、絹43番
- 12) 萩野彰久：『草木染 木綿・麻の色〈百色〉』、株式会社染織と生活社、昭和63年5月6日、39番藍、89番浅葱、90番藍納戸
- 13) 上掲 1)
- 14) 上掲 4)

謝 辞

本論文の試料作成にご協力していただいた藍染工房藍玉の玉木万立子氏に対し厚くお礼申し上げます。

また、本研究を遂行するに当たり、後援を賜った覚誉会に感謝致します。

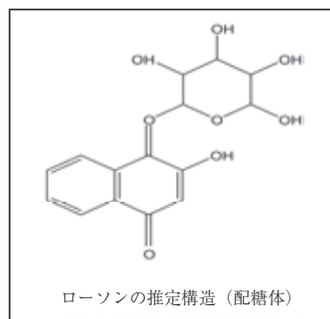
ヘナ染色羊毛布の洗浄による退色挙動

— 表面色に及ぼす界面活性剤、熱、紫外線の影響 —

坂 田 佳 子

1. 緒 言

植物染料「ヘナ」の色素ローソンは、色素母体のナフトキノンに弱酸性の水酸基1個を有し¹⁾、植物体ではグルコースが付いた配糖体として存在している。色目は褐色帯びた黄橙を呈し、タンパク質繊維によく吸着するため近年では天然の安全なヘアカラーとしての使用が多い。昨年度の報告²⁾ではヘナの染色性に関する基礎データを得ることを目的に、試薬ナフトキノンを比較に用いて羊毛に対する染色メカニズムや日光堅牢性について検討した。



本研究では、ヘナ染色羊毛布をヘアカラー（染髪）のモデルとみなし、シャンプーによる色目の退色すなわち堅牢性に着目した。通常、染髪の退色の要因には大きく分けてヘアシャンプーに含まれる界面活性剤と紫外線、熱の3つがある³⁾と言われているが、この中でシャンプー剤に含まれる界面活性剤は髪や頭皮の汚れ除去には欠かせないの言うまでもなく、この影響を避けて通ることは困難である。

現在、ヘアシャンプー剤に含まれる主成分の界面活性剤は多種類あるが、陰イオン系を中心に一般的な市販シャンプーでは洗浄力の強い高級アルコール系のものが、またサロン用では洗浄力は比較的弱くても皮膚への刺激が少なく、髪へのダメージを防ぐといったヘアケアを主体とした天然油脂やアミノ酸由来の油脂を用いたものが使用されることが多い⁴⁾。

そこで、本実験では、まず染髪の退色の大きな原因にも関わらず、汚れの除去に必要な不可欠なシャンプー剤の影響について、洗浄液にサロン用（2種）、市販用（2種）の4種類を用いて洗浄によるヘナ染色布の退色を表面反射率から得たK/S値のデータを元に比較した。そしてそれらの主成分である界面活性剤のみを洗浄液として、ヘナ染色布および対照に市販ヘアカラー染色布を用いて、表面色の退色におよぼす界面活性剤の影響について検討を行った。さらにシャンプー剤に含まれる界面活性剤以外

の退色に関係する大きな要因とされる熱と紫外線の影響についても調べた。

2. 実 験

- 【試 料】 ・羊毛：ウールモスリン……（色染社）
・ヘナ粉末（インド産）……(株)プロテックスジャパン
・市販ヘアカラー（酸化染料）……(株)花王
- 【洗浄剤】 ・ドデシル硫酸ナトリウム（MF：288）……（和光純薬）
・ラウレス硫酸ナトリウム 30%aq.（MF：318）……(株)フナコシ
・ラウロイルシルクアミノ酸カリウム 30%aq.（MF：306）
……(株)プロテックスジャパン
・ココイルメチルアラニンナトリウム 25%aq.（MF：294）
……(株)プロテックスジャパン
・シャンプー 4種 [A：Rame4（株)ハホニコ）、B：Careness（株)プロテックスジャパン）、C：Lux deluxe（ユニリーバ・ジャパン）、D：CLEAR（ユニリーバ・ジャパン）]
- 【試 薬】 ・1/10mol 塩酸、水酸化ナトリウム、
・Michaelis Buffer 調製試薬 ほか

i) 染 色（ヘナ）

- ① 羊毛布を蒸留水中で浸漬し、染色直前に加熱し1~2分沸騰後、ろ紙で水分を除く。
- ② ヘナ 1.6g に Michaelis Buffer (pH 4) 40ml と蒸留水 60ml 加えビーカー内で攪拌。
- ③ 染色ポットに羊毛布と②の染液を入れ、イーザーダイを使用し 40℃、30 分間染色。
- ④ 染色後は蒸留水で2回水洗し、ろ紙上で自然乾燥。

ii) 染 色（市販ヘアカラー）

- ① ヘアカラー 1 剤と 2 剤をバットに取り出し、よく混ぜる。膨潤処理後の羊毛をバットに並べて、カラー剤を刷毛でまんべんなく両面に塗り付け、所定時間放置した。
- ② 染色後、布を取り出し水で2回水洗し、ろ紙上で乾燥した。

iii) 洗浄液の調整

iii-1 モル濃度調製

① 3種の界面活性剤を $9.43 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ になるよう 1/10mol の塩酸と水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 4 と 7 を各々調製した。水のみの場合も同様に pH 4 と 7 に調製した。

② pH 無調製の場合は、3種の界面活性剤を $9.43 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ に調製した。

iii-2 濃度調製 (溶液%)

市販シャンプーは、原液を蒸留水で 10%濃度に希釈した。4種の界面活性剤原液は各々蒸留水で 3%、pH 7 に希釈調製した。

iv) 洗 浄

各洗浄液 100ml と染色布 1 枚をビーカーに入れ、回転子を入れたスターラーで常温 10 分攪拌、蒸留水で 2 回水洗し自然乾燥。

v) 後処理

(a) : 洗浄のみ、(b) : 熱処理 80℃、10 分 + UV (365nm) 30 分照射、(c) : 乾燥 50℃、10 分 + UV (365nm) 60 分照射した。洗浄と後処理を 1 サークルとし間隔をおき 5~6 回繰り返した。

vi) 測 定

染色布の分光測色計 (日本電色工業 SD3000) を用いて、特定波長の表面反射率を測定し、クベルカームンク式から K/S 値を求めた。

3. 結果と考察

3. 1 ヘナ染色布の退色挙動 (シャンプー剤の影響)

最初に、ヘナ染色布をサロン用シャンプー 2 種 (RAME、Careness) および市販シャンプー (Lux、CLEAR) と界面活性剤 SDS を用いて常温、10 分間の洗浄を各々 6 回行った。各洗浄後に得られた K/S 値 - λ 曲線はいずれのシャンプーまた基準とした SDS についてもほぼ類似した波形となった。その中で洗浄剤として RAME を用いた結果を図 1 に示す。

図 1 のヘナ染色原布の曲線はブロードであるが主ピーク波長は 440nm 付近の黄橙を呈している。また、洗浄回数が増加すると共に染色布の K/S - λ 曲線の波形とピーク波長はほとんど変わらず、K/S 値 (440nm) が徐々に低下することから、洗浄回数が増えても色相にさほど影響はないが、明度低下すなわち退色が進むことがわかる。そこで、得られた原布のピーク波長の K/S 値を基準とし各洗浄液における 6 回

の洗浄毎の退色率をグラフにまとめたのが図2である。図2から明らかなように、1回の洗浄ではいずれも12~24%退色が進むが、洗浄4回でいずれの曲線も低下はほぼ抑制されている。また、6回洗浄後の退色率はLux ≒ CLEAR < SDS < Careness < RAME となり、基準に用いたSDSを中心に、サロンシャンプー2種と市販シャンプーの2種は明らかに退色が2分化され、一般に洗浄力が強いとされる市販シャンプーの方が退色抑制に、サロン用のシャンプーの方は退色促進することが示された。ここで、各洗浄液の液性との関連について調べたところ、サロン用の2種 RAME : pH 7.29 と Careness : pH 7.16 は中性付近で市販の2種 Lux : pH 4.56 と CLEAR : pH 4.50 は酸性で基準のSDS : pH 6.36 はサロンと市販用の両者のほぼ中間となり退色と液性との関連が示された。そこで、主成分の界面活性剤のみを用い液性の影響についてさらに検討を行った。

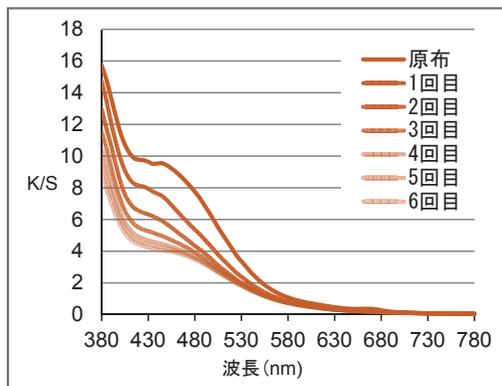


図1 ヘナ染色布の洗浄前後の K/S-λ 曲線
洗浄液：RAME、10min、常温

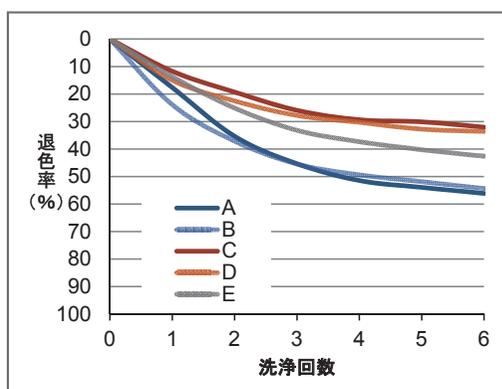


図2 ヘナ染色布の洗浄による退色曲線
A : RAME (アミノ酸系) B : Careness (アミノ酸系)
C : Lux (高級アルコール系) D : CLEAR (高級アルコール系)
E : SDS (高級アルコール系)

3.2 ヘナ染色布の退色挙動 (pH の影響)

ここで使用した洗浄液は図3に示すアミノ酸系の界面活性剤2種ラウロイルシルクアミノ酸カリウム、ココイルメチルアラニンと高級アルコール系界面活性剤ラウレス硫酸Naそして基準としての水を、各々pH4と7の同モル濃度に調製したものをを用いた。洗浄後のヘナ染色布の退色曲線を図4(a)に、また各々1~6回洗浄後の退色率を表1に示した。

図4(a)から表面色の退色はpH4では、ラウレス<水<シルクアミノ<ココイルの順に、またpH7では水≒ラウレス<ココイル≒シルクアミノの順に大きくなること、また、いずれの洗浄液もpH7よりもpH4の方が退色は抑制されることが認め

られ、最も低下が大きいシルクアミノの pH7 と 4 の 6 回洗浄後の退色差は 18% となった。すなわち、界面活性剤の種類では毛髪にダメージが少ないとされるアミノ酸系のシルクアミノとココイルは高級アルコール系ラウレスよりも退色は大きく促進した。また、基準とした水においても、界面活性剤と同様に pH7 よりも pH4 の方が抑制された。なお、pH4 のココイルは溶液調製時やや白濁状態のものが徐々に沈殿が増加し布に付着したため洗浄力への影響を考慮し 3 回の洗浄で中止した。

続いて、3 種の界面活性剤の同モル濃度 (pH 無調製) の洗浄液で洗浄試験を行った結果を図 4 (b) に示す。これら各洗浄液の pH は、シルクアミノ：pH 8.10、ココイル：pH 8.14、ラウレス：pH 3.79、水：pH 6.61 であった。図 4 (b) 中の 4 種の退色曲線は図 (a) の pH7 の曲線と減少傾向が類似し、水 ≧ ラウレス < ココイル < シルクアミノの順に退色が進みその中のアミノ酸系の 2 種は他に比べ顕著な低下を示した。また、pH7 の曲線と比べると水とラウレスは pH7 よりも若干退色が抑制されたが、アミノ酸系の 2 種は pH7

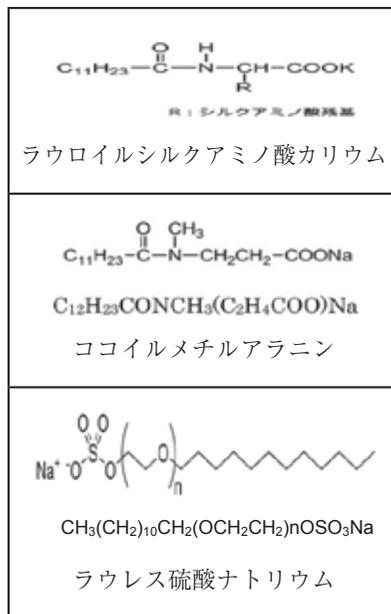


図 3 界面活性剤の化学式

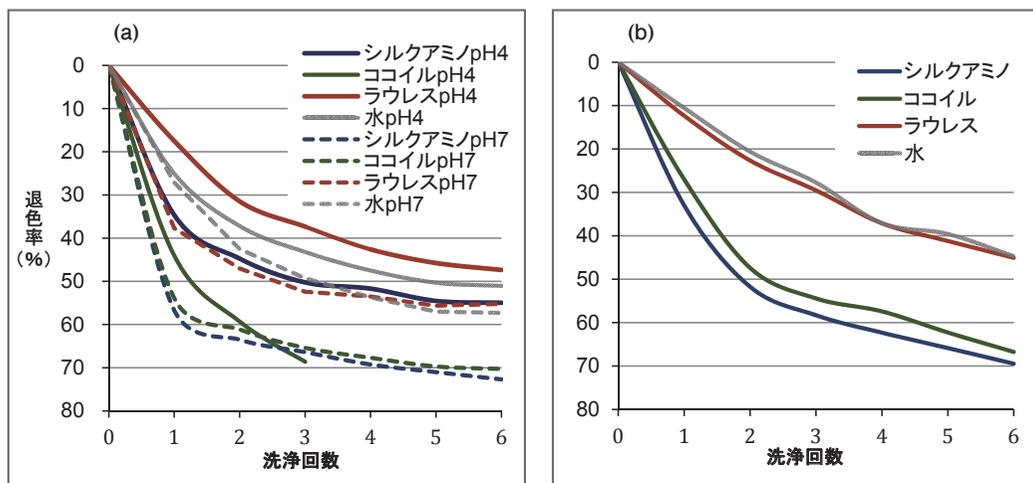


図 4 ヘナ染色布の洗浄による退色曲線
(a) : pH 4, 7 (b) : pH 無調製

表1 ヘナ染色布の洗浄による退色率 (%)

	1回目			2回目			3回目			4回目			5回目			6回目		
	pH4	pH7	無調製															
シルクアミノ	35	57	33	45	64	52	50	66	58	52	69	62	55	71	66	55	73	69
ココイル	44	54	27	59	61	47	69	65	54	-	68	57	-	70	62	-	70	67
ラウレス	17	38	12	31	47	23	37	52	30	43	54	37	46	56	41	47	55	45
水	25	27	11	37	43	21	43	49	28	47	54	37	50	57	40	51	57	45

から 8.1 へと高くなるが pH の差による影響はほとんど表れなかった。

これらの結果は、界面活性剤の種類による退色への影響は当然あるものの、液性による影響が大きいことを示唆している。この pH による退色差については、ヘナ色素の羊毛繊維表面における結合状態、すなわち酸性領域ではヘナ色素はイオン化せず繊維とは物理的に吸着が起こるが、アルカリ領域では色素が負電荷をもつため繊維のカルボン酸アニオンとの反発により吸着が減少する色素と羊毛繊維の染着メカニズム¹⁾ が関係していると考察した。

3.3 市販ヘアカラー染色布の退色挙動 (pH の影響)

ヘナ染色布と比較するため市販のヘアカラー（酸化染料）を用いた染色羊毛布を、2種の界面活性剤（ラウレス硫酸 Na、シルクアミノ）と水で 3.2 と同条件のモル濃度の pH 4 と 7 を調製し洗浄を行った。まず、ヘアカラー羊毛染色布の水洗浄の 6 回洗浄による K/S-λ 曲線を図 5 に示す。色目は茶褐色を呈するもヘナ同様に吸収ピーク波長は 440nm に認められ、その K/S 値を元に退色曲線を求めた。図 6 (a) に pH 4 と 7 調製、(b) に pH 無調製の退色曲線を、そしてそれらの各退色率を表 2 に示す。市販ヘアカラーの場合の 6 回洗浄後は、pH 4 ではシルクアミノ < 水 < ラウレスの順に、pH 7 では水 < ラウレス < シルクアミノの順に退色が進み、液性によってその順位が変化することが示された。なお、界面活性剤の種類別に見るとシルクアミノは pH による差が最も大きく pH 4 に比べ pH 7 では 25% も低下したが、ラウレスと水は pH による

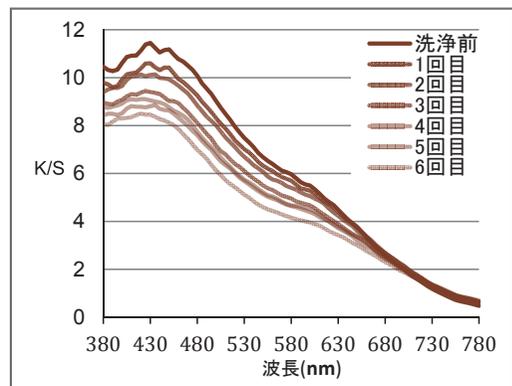


図5 ヘアカラー染色布の K/S-λ 曲線
洗浄液：蒸留水 (pH 7)、10min、常温

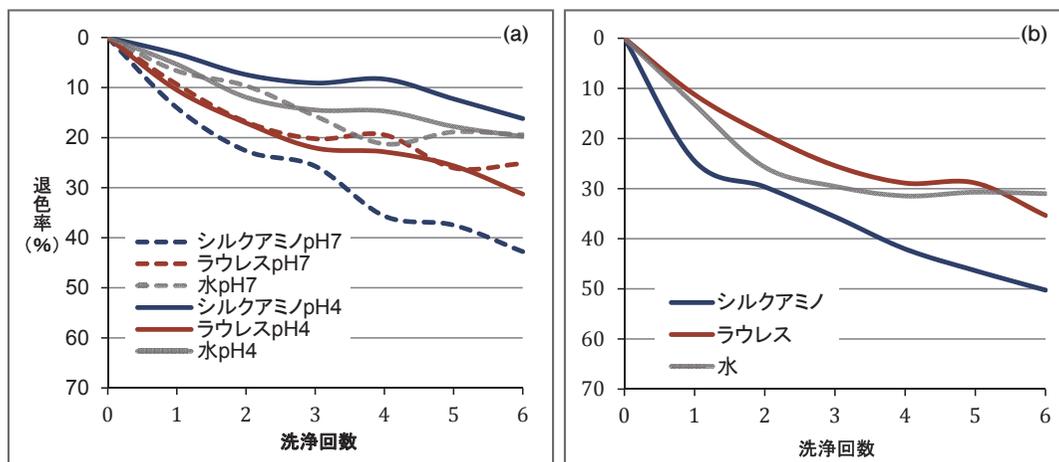


図6 ヘアカラー染色布の洗浄による退色曲線
(a) : pH 4、7 (b) : pH 無調整

表2 ヘアカラー染色布の洗浄による退色率 (%)

	1回目			2回目			3回目			4回目			5回目			6回目		
	pH4	pH7	無調整															
シルクアミノ	3	14	24	7	23	30	9	26	36	8	36	42	12	37	46	16	43	50
ラウレス	10	9	11	17	17	19	22	20	25	23	19	29	26	26	29	31	25	35
水	5	7	13	12	10	26	14	16	30	15	21	31	18	19	31	20	19	31

差はほとんど表れなかった。ここで、(b) の無調整の曲線を見るとラウレス≒水<シルクアミノとなり、pHが8.1と高いシルクアミノが最も大きく退色し、ラウレスと水は抑制されたが、いずれも (a) の pH 調整時よりも退色が進んだ。なお、図6 (a) の pH 4 の曲線は6回洗浄後のシルクアミノが水よりも退色率が小さく、pH 7 の場合と順位が変わったのは、元の液性が比較的高い pH 8.10 を大きく下げたことにより活性剤分子末端基のカルボン酸アニオンがイオン化せず、洗浄力の低下に繋がったことが窺える。

このようにヘアカラーの酸化染料の場合は、繊維表面で染料が反応合成され繊維内部に浸透吸着するため洗浄による堅牢性は比較的良好でヘナ染色布ほど退色率は大きくないが、洗浄液の液性ではヘナと同様に pH 4 の酸性側で抑制された。すなわち、ヘナもヘアカラーの場合もアミノ酸系シルクアミノよりもラウレスの方が退色には抑制効果が認められ、それは液性が関係していることが明らかになった。また、退色抑

制に作用したラウレスは分子構造の非イオン部分が繊維表面を覆うことで色素の脱落防止に寄与したことも考えられる。

3.4 ヘナおよび市販ヘアカラー染色布の退色挙動（熱および UV の影響）

一般にヘアカラーの退色の主な原因として、シャンプー以外に熱と紫外線（UV）の影響が知られている。そこで、ヘナおよび市販ヘアカラー染色羊毛布を用いて界面活性剤による洗浄後の熱と UV 処理の影響について、各洗浄と処理を 1 サークルとし 5 回繰り返しそれらの染色布の退色挙動について検討した。

洗浄後の熱（80℃）と UV 処理（30min）および UV 処理（60min）の染色布の退色挙動を 3.1 の実験と同様の条件で調べた。3 種の界面活性剤と水を加えた 4 種の洗浄液（pH 7）における 5 回洗浄 - 処理のヘナ染色布の退色曲線を図 7 に示す。洗浄のみは (a)、洗浄 + 熱 + UV を (b)、洗浄 + UV を (c) に、各退色率を表 3 に示した。

図 7 (a) の退色曲線は、水 < ラウレス < ココイル ≒ シルクアミノの順で退色し、その挙動は水とラウレスは徐々に低下するがアミノ酸系の 2 種は 1 回の洗浄で大きく低下し、その後両者に殆ど差は見られない。洗浄 5 回目の退色率は水のみが 41% で、

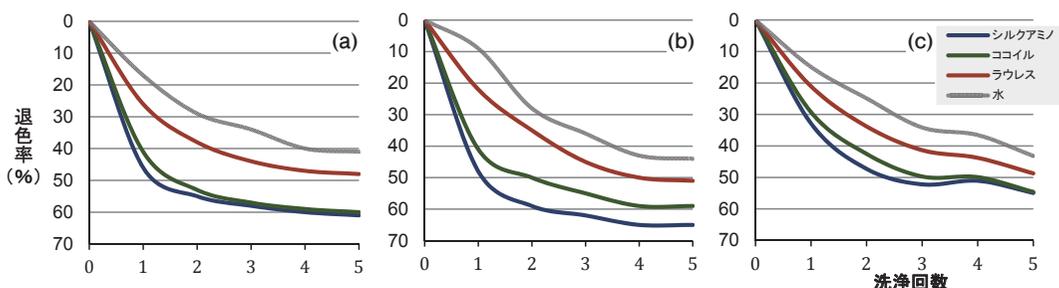


図 7 ヘナ染色布の洗浄による退色曲線

(a) : W(洗浄) (b) : W(洗浄) + H(熱) + UV (c) : W(洗浄) + UV

表 3 ヘナ染色布の退色率 W : 洗浄、W1 : 洗浄 + 熱 + UV (30min)、W2 : 洗浄 + UV (60min)

回数	1 回目			2 回目			3 回目			4 回目			5 回目		
	W	W1	W2												
シルクアミノ	46	48	33	55	59	47	58	62	52	60	65	51	61	65	55
ココイル	41	41	29	53	50	43	57	55	50	59	59	50	60	59	55
ラウレス	26	22	21	38	35	34	44	45	41	47	50	44	48	51	49
水	17	9	15	29	28	25	34	36	34	40	43	37	41	44	43

ラウレスは水より7%、シルクアミノは20%の差で低下した。また、図7 (b) では、図 (a) の退色曲線と同じ退色傾向を示し、水とラウレスは洗浄のみと大きな変化はないものの5回洗浄後のアミノ酸系ではココイルよりシルクアミノの退色が進み洗浄のみよりも僅かに低下した。図7 (c) においても、各洗浄液の退色は図 (a) の洗浄のみと同様の傾向を示しつつ、洗浄5回目の退色率では水とラウレスの2つは洗浄のみとは僅差であるがアミノ酸系は両者とも55%で、洗浄のみよりも抑制された。このことから、ヘナ羊毛染色布では熱とUVの混合処理でやや退色が進むが、UV処理のみではラウレスと水は若干増加するもアミノ酸系界面活性剤では僅かながら退色抑制に繋がったことが窺える。

次に、市販ヘアカラー染色布の洗浄による退色挙動について検討した。図8に5回洗浄-処理後の測色から求めた退色曲線と各退色率を表4にまとめた。図から明らかのように市販ヘアカラーの場合は、ヘナに比べ退色率も洗浄液の種類による差も小さいことが分かる。

図8 (a) の退色曲線は、洗浄5回で水<ラウレス<ココイル<シルクアミノの順

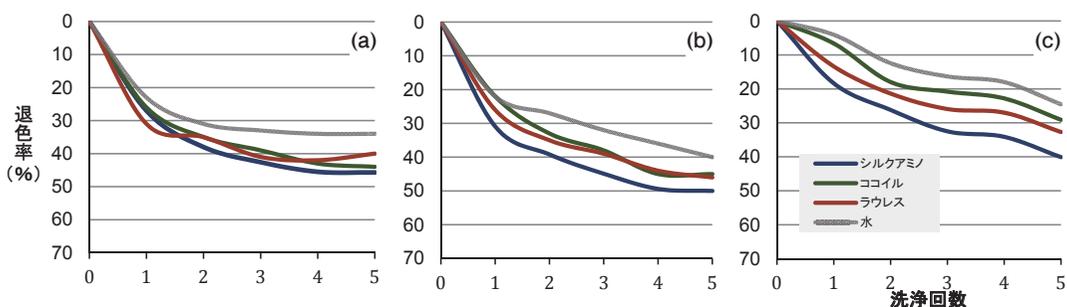


図8 ヘアカラー染色布の洗浄による退色曲線

(a) : W(洗浄) (b) : W(洗浄)+H(熱)+UV (c) : W(洗浄)+UV

表4 ヘアカラー染色布の退色率 W : 洗浄、W1 : 洗浄+熱+UV (30min)、W2 : 洗浄+UV (60min)

回数	1回目			2回目			3回目			4回目			5回目		
	W	W1	W2												
シルクアミノ	27	31	18	38	39	26	43	45	33	45	49	34	46	50	40
ココイル	24	22	7	35	33	18	39	38	21	43	45	23	44	45	29
ラウレス	31	26	13	35	35	21	41	39	26	42	44	27	40	46	33
水	23	22	4	31	27	12	33	32	16	34	36	15	34	40	25

に退色が進むが、水以外は僅差となった。そして (b) は (a) よりもわずかに退色が進むが、(c) では (a) の洗浄のみと比べラウレスとココイルの順は交替するも4種の洗浄液の退色はいずれも大幅に抑制された。

以上から、市販ヘアカラー染色布においても洗浄のみに比べ、熱とUV処理の5回洗浄後はいずれの曲線もやや退色が進むがUV処理のみでは抑制され、それは界面活性剤の中でもアミノ酸系の2種に影響が表れることがわかった。従来、UVによる繊維への影響はタンパク質繊維のペプチド鎖にアタックし、フリーラジカルの生成により繊維中のチロシンやトリプトファンの酸化縮合が起こると言われており⁵⁾、今回の現象は洗浄剤成分のアミノ基の光酸化反応が退色促進に繋がったことも考えられるが詳細は不明である。結果としては、熱(80℃)とUV(30min)混合作用により色目の退色が進むが、UV(60min)処理のみでは僅かに抑制されることが示された。ただし、本実験に使用したブラックライトの波長365nmは近紫外線(UV-A)の中でも比較的長波長側のため、今回の結果がUVの影響全てを表すものではないことを付け加えておく。

4. 結 語

植物染料「ヘナ」は、毛髪に優しく安全性が高い染料としてヘアカラー等に利用されている。しかし、そのシャンプーによる色目の堅牢性については明らかになっていない。本研究では、ヘナ染色羊毛布をヘアカラーモデルと見做し、シャンプー主成分の界面活性剤を用いて洗浄並びに洗浄後の熱とUV処理の影響について、市販ヘアカラー染色布を対照に用いて処理後の各洗浄剤の退色挙動を元に検討した。その結果、ヘナ染色布の表面色の退色は洗浄液の種類により差が顕著に表れ、界面活性剤のアミノ酸系(シルクアミノとココイル)と高級アルコール系(ラウレス)では、アミノ酸系よりも高級アルコール系界面活性剤の方に退色抑制効果が認められた。そこで、各洗浄剤の液性をpH4と7に調製し洗浄したところ、いずれも酸性サイドで退色が抑制されたことから、染色布の退色には洗浄液の液性が大きく影響し、酸性側のラウレスは抑制に、弱アルカリ側のシルクアミノは促進に作用することがわかった。この液性が退色を左右するのは羊毛繊維表面のヘナ色素の結合状態が関与していると推測した。

また、比較に用いた市販ヘアカラー染色布は酸化染料のため退色はヘナほど顕著でないが、退色傾向はヘナ同様に弱アルカリ側のシルクアミノに促進作用が認められた。これらの結果から、退色抑制に効果的なラウレスは酸性の性質だけでなく分子構造の

面からも繊維表面をカバーし色素の脱落を防ぐ作用をもつことが考えられる。

続いて、ヘアカラーの退色の要因と考えられるシャンプー以外の熱と UV の影響についてヘナ染色布で検討した結果、洗浄のみに比べて洗浄後の熱と UV 処理はいずれの洗浄剤も僅かに退色が進むが、中でもアミノ酸系の 2 種は退色が大きい傾向が認められた。また、洗浄後の UV 処理のみでは洗浄のみや熱と UV 処理に比べわずかに退色は抑制された。これらの退色挙動は市販ヘアカラーも同様の傾向を示したことから、UV 処理のみよりも熱と UV の混合作用の方が退色を促進させることが明らかになった。

謝 辞

本研究をまとめるに当たり、実験にご協力いただきました京都女子大学 池本千種、篠田衣里、松木遥香さん（H27 年度卒）に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 林 孝三：『増訂 植物色素 実験・研究への手引き』、養賢堂（1980）
- 2) 坂田佳子：『植物染料「Henna」の羊毛に対する染色性』、覚誉会繊維染色研究所 “葆光” Vol. 26, pp 31-40（2015.3）
- 3) 井川恵介：『ヘアカラー製品のための技術開発と毛髪研究』、フレグランスジャーナル社（2014.3）
- 4) 新井泰祐：『最新ヘアカラー技術 — 特許にみる開発動向 —』、フレグランスジャーナル社、（2004.8）
- 5) ㈱日本家政学会編『被服の機能性保持』、朝倉書店（1992）

ブータンの伝統染織品に用いられた染料と 染色技法の同定に関する非破壊的研究

麓 泉

1. 緒 言

ブータン王国の伝統染織については、著者が知る限りにおいて、これまでに、都甲由紀子博士¹⁾、および、久保淳子女史²⁾の研究がある。

著者はブータン王国の伝統染織品の数点を所持しているが、それらは、かつて未踏峰であったブータン・ヒマラヤのマサ・コン (7,200m) を、1985年に初登攀された当時の京大山岳会の登攀隊長、横山宏太郎博士 (南極第7次越冬隊員) が持ち帰られた。同博士は、その当時武庫川女子大学の生活環境学部に助教授として在籍しておられ、ブータンからの帰国前に、約一ヶ月にわたって同国内の各地を巡り、種々の伝統染織品を私費で集められ、帰国後に学内の被服学会にて24点を展示された。そのうちの6点を同博士のご好意により、当時学科長であった著者が贈呈を受けた。

このたび本報の被検布に用いたのはそのうちの2点で、ヒマラヤ山岳民族の特徴的な意匠で織られた先染め織物の典型的なモデルとした。

ブータン王国の伝統的な染織技法は現在に至るまで営々と引き継がれており、主要な天然染材や染色助剤は、王国政府の厳重な保護のもと、国外への拡散が極力防止されているとのことである。

著者自身は身障と高齢のため、高所山岳地帯における文化人類学的な探索は不可能であるが、幸いにも、現地の色材、漆材について詳細な研究をされている北川美穂博士 (工芸素材研究所主宰)³⁾、および前記の久保淳子女史 (ヤクランド主宰) の支援を蒙ることができ、現地の主要な天然染料と染色助剤の各種を入手することができて、染色技法の情報も知ることができたことは幸いであり、以上の方々の援助のお陰で材料や情報を駆使した実験をおこなうことができた。

そうした善意に支えられて作製できた標準染布と、贈られたブータンの伝統染織品の双方について表面の吸収スペクトルを比較照合し、非破壊的に伝統染織品の使用染料と染色技法を同定することができたので、それらの結果について報告する。

2. 被検布と染色材料

2.1 被検布（ブータン王国の伝統染織品）

先述の横山博士が渡航された頃のブータン王国は、それまでの長い鎖国的な時代を経て、ようやく先進国との国交を始めたばかりであり、京大山岳会によるマサ・コン初登頂の快挙は、まさにその時代における王国と日本の友好のさきがけとなったイベントであった⁴⁾。

本報の研究では、横山博士のご好意で当時のブータン王国から入手することのできた伝統染織品のうち、「カムニ」と呼ばれる男性の礼装用の肩掛け（写真1）、および「ラチュ」と呼ばれる女性の礼装用の肩掛け（写真2）を被検布とした。双方ともその地域で織られた素朴な平織りであり、織り糸の素材はインド北部のタサール蚕やエリ蚕などの野蚕繭の絹糸で、灰汁煮きされた繭から手紡ぎされていると思われ、手触



写真1 「カムニ」(300cm×30cm)



写真2 「ラチュ」(263cm×23cm)

りの粗さと絹特有の柔らかさを共有した野趣溢れる質感を持っている⁵⁾。

横山博士によれば、これらの野蚕絹を用いた手紡ぎ糸の布は、未染布を含めて現地では「ブラ」と称され、久保女史によると、「ブ」は虫（蚕）を、「ラ」は（布）を意味するとのことである²⁾。

「カムニ」は横山博士によると、現地の男性が式典などに参加する際に着用しなければならない肩掛けであるが、色によって、大臣、県知事、村長等の位を表し、一般人は白（無地）であるとのことであった。

写真1の「カムニ」は、両端の房の部分を含めて、長さは300cmで、前記の久保女史によれば、村長レベルの人が使用する意匠であり、幅が30cmと狭いので祈祷用の袈裟であろうとのことであった。

次に、写真2の「ラチュ」は、房部分を含めた長さが263cm、幅は23cmであった。

最近のブータンを観光する女性達の写真にみられる派手な模様の「ラチュ」は、洋風趣味を取り入れたものが多いので、現在の土産物店に置かれているものには化学染料が多用され、インドあたりで染織した国外産のものも混じっているのではないかと推測される。

伝統を受け継いできた現地の織り手は、これらを織る織り糸を地元で産出する天然の染材を用いて自家染色で先染めをするが、化学染料で染めた色糸も店頭で容易に入手できるとのことであり、糸の使用量が少ない複雑な多色模様部分に使われるということである。

被験布は双方とも経縞がモチーフとなっていて、用いる経糸の色の変化と縞柄とで地域独特の意匠を生み出している。

写真1の「カムニ」の織り方を点検すると、天然染料で染めたと思われる濃いワインレッドの色が幅広く三筋の不均等に分割された経縞を構成しており、それと同色の緯糸がほぼ全面に打ち込まれている。そのワインレッドの経縞を分割しているのは幾筋かの細かい濃紺の経縞と、未染色の白い経糸で、経方向の両縁にも白と濃紺が使われている。これら濃紺の経糸は、今も現地で行われている藍染めによるものと判断された。

本報では、ワインレッドの色に染められた経糸と緯糸で織られた幅広い経縞の織り面を分光測色計で測定し、その吸収スペクトルを解析することにより標準染布と比べて、この色を染めた染材と染法を同定することを第一の目的とした。

一方、写真2の「ラチュ」の織り方を点検すると、幾筋かの暖色系の色の経縞があるが、最も幅の広い縞を形成しているのは、天然染料で染めたと思われる海老茶色で、

緯糸についても、両端のごく一部を除き、これと同じ色系がほぼ全面に使われていることがわかった。この海老茶色以外の経緯には、紺色、桃色、オレンジ色、若草色、えんじ色、白糸など、多色の経糸が使われているが、一見したところ、それらはほとんど化学染料で染められた糸であると思われる。また、随所に小さな縫い取り模様が施されていて華やかさを添えているが、それらも化学染料による色とみられる。

このラチュでは、5筋の幅広い海老茶色の経緯が意匠の主題を成しているので、本報ではこの色の経糸と緯糸で織られた部分の織り面を分光測色計で測定して、その吸収スペクトルを解析することにより、標準染布と比べて染材と染法を同定することを第二の目的とした。

2.2 染 料

現地でよく用いられている代表的な天然染料には、動物染料のラククと植物染料の茜、藍、ウコン、それにゼムがある。

1) ラ ッ ク

現地の樹木に着生するラクク カイガラムシ虫の、雌の虫体から水煮煎によって抽出される色素で、ラッカイン酸を主成分としており、媒染によって堅牢な赤～紫色を染める。

前出の北川博士によれば、ラッカイン酸には立体構造のやや異なった ABCD の 4 種があるとのことであった。また、現地ではラクク カイガラムシ虫を、夏の間は標高 1,400m 前後の、冬は 700m あたりのナツメの木に養殖しているとのことである。

細い枝に群がって棒状に着生したものは一般にラックスティックと称されている。(古来、ラクク商人は国境を越えて雲南経由で国外にも輸出してきたといわれており、本邦では正倉院にも「紫鉈」の名で白鳳時代のラククが保管されている。その名称から推すと、当時のラクク商人は紫色を染める「鉈物」であるかのごとく喧伝していたのであろう。)

本研究の実験では、前出の北川博士のご厚意により手に入れたラックスティックと 2 点のラクク粉末のうち、ラックスティックから抽出精製された液を蒸発乾固して得たと思われる小豆色のインドラククと称される粉末を使用した。(北川博士からは、岐阜ラクク社製で赤色粉末状のラククダイもいただいたが、インドラククとほぼ同等の試用結果を得ている。)

2) 茜

ブータンの茜は一連の東洋茜のなかでも海拔 2,000m 以上の高所に生育する *Rubia manjitha* Roxb. が主で、本邦へ輸入される通称インド茜 (Munjeet) よりも色素量が多い⁶⁾。このブータン産茜もラックと同様に雲南経由で国外に持ち出されていた可能性がある。平安時代における本邦の宮廷階級の子が、手遊びに使用した「貝合わせ」の貝に塗られた赤色が、赤色色素の多さから日本茜ではなく、海外産の茜である、と考古学研究者が識別していたことがあり、前記した紫鉱とともに移入されたブータン産茜が古い時代から使われた可能性がある。

なお、このブータン産茜の色素成分や染色性に関しては、日本茜や西洋茜などと共に、前報で詳細に報告した⁶⁾。

3) ゼム

ハイノキ科の灌木の葉で、和名はクロミノシゴリ (*Symplocos paniculata* Miq.) である。葉を水で煮煎した液で淡黄色を染めているが、後述するように、茜の下染め (先媒染) にも利用される。

4) その他

藍染めには主にキツネノマゴ科の琉球藍が使われるということであり、中国貴州省の少数民族ミャオ族の藍染めにも似ているが、インドと国境が接している関係から、マメ科のインド藍も使われている、とのことである²⁾。

そのほか、久保淳子女史によれば、ウコン、クルミなども染材に利用されている。

2.3 染色助剤

1) 明礬、およびドチュル

媒染剤として用いられる天然のアルミ剤のうち、世界で最も汎用されるのは明礬で、本邦では工業製品の利用が多く、北の藍染織工房の角寿子女史によれば、温泉地の湯の花を加工して明礬をつくる方法もある⁷⁾。

ブータンの現地で使われる明礬石は隣国のネパールで産出するものが多いようであるが、前出の北川博士や、久保女史がブータンの現地から持ち帰られた媒染用のアルミ剤には、ドチュルと称する白い土塊状のものがある。

ドチュルは現地の岩の隙間から滲み出しているものを採取する、とのことであり、硫黄臭があつて、著者の簡易分析によると、主成分は明礬 (硫酸アルミニウムカリウ

ム) であるが、それとともに、還元性の亜硫酸塩も含まれていた。

また、前出の久保淳子女史によれば、現地では藍染めにも使われているとのことであるから、亜硫酸塩の還元性が藍建てに利用されているのであろう。

2) ゼム

前項 2.2.3) では、黄色染料として紹介したが、現地では茜やラック染料の下染めにも利用されている。因みに、本邦では、東北地方の伝統的な紫根染において、ゼムと同種のクロミノニシゴリを焼いて灰にしたものが媒染に使用されており、その灰からはアルミニウムが多量に検出され、アルミ媒染剤としての役目を果たしていることは公知である⁸⁾。

しかし、葉のままを媒染浴に入れてもアルミ剤としての効果があるのであろうか。

筆者はその疑問を解くために、前出の北川博士と久保女史が現地から持ち帰られたゼムの乾燥葉を煮煎し、その煮煎液について Merckoquant (ドイツ・メルク社製) を用い、半定量分析をおこなったところ、ゼム乾燥葉 1g から約 2.5mg のアルミニウムイオンが溶出していることを確認した。

また、同じ煮煎液について、紫外分光光度計によるスペクトル分析をおこなうと、図 1 で示すように紫外部の 273nm に極大吸収が検出された。この特定吸収は、図 2 の茶タンニンの特定吸収 (269.5nm) と比べて若干、波長が異なるが、カテキン型タンニンによる特定吸収波長であると推定され、媒染効果のあるタンニン成分が煮煎液中に溶出したことを示唆している。したがって、ゼムの葉の煮煎液は、アルミ媒染と

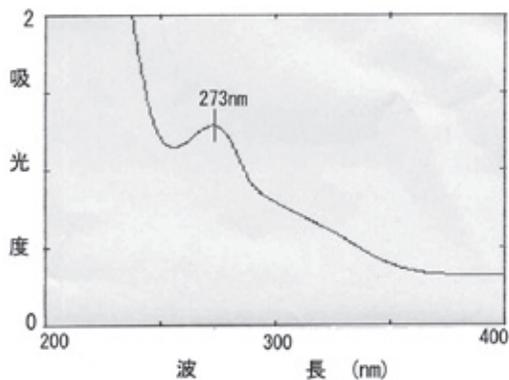


図 1 ゼム煮煎液の紫外吸収スペクトル

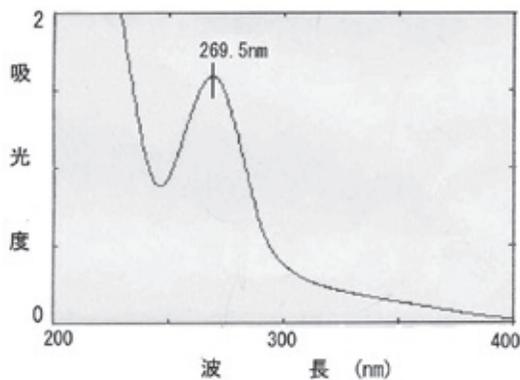


図 2 静岡茶 (JA フーズ) の紫外吸収スペクトル

タンニン媒染を同時におこなうことができるという、複合媒染の効果を備えた特殊な媒染液であると見なした。おそらくタンニン酸アルミニウムの形でも存在していると想定され、その複合効果がアルミニウムイオン単独による媒染とは異なることが予想される。

3) コマン

和名のボケの実を梅干し状に干したもので、前記の北川博士から頂いた。染浴に投入すると強い酸性を呈するようになり、媒染剤というよりは、本邦で伝統的な酸剤として用いられてきた烏梅（うばい）のように、染料の溶解剤、ないしは染浴のpH調整剤に適していると考えられる。その酸性成分は特定していないが、おそらく、梅の果実に存在するクエン酸と同じであろう。

3. 標準染布の染色

染織物の染料や、染色された方法を同定するためには、あらかじめ染料と染色方法を設定した標準染布を準備しておく必要がある。

被検布は、先述したように、野蚕繭からの手紡ぎ糸を先染めして織られた布であるが、本報の標準染布には、着尺用の家蚕絹布（一越）を用い、適当な大きさに切り取ってピース染色をおこなった。

染色方法は、前出の久保淳子女史が調査された現地独自の技法²⁾を参考にして、次のような方法で行った。

3.1 ラックによる標準染布の作成

1) ゼム下染め（先媒染）の場合：

ゼムの乾燥葉 2g に、適量の水を加えて1時間煮煎し、200mℓの煮煎液をとる。この染液を煮立てて絹布（一越）2gを入れ、冷ましながら染めて、その後一夜放置して媒染した。

次に0.04g（2% owf）の粉末状インドラック（前項2.2.の1）を200mℓの熱湯で溶かし、媒染済みの絹布を入れ、熱しながら染めて80～90℃に達したら、前項3)のコマン1gを添加することによってpHを3とし、このpHでさらに10分間染色して放冷し、水洗、風乾した。

2) 明礬先媒染による場合

市販試薬品の結晶明礬を用い、その1%水溶液に1時間浸漬してアルミ媒染した絹布（一越）を水洗して、前記3.1.1)と同様に2% owfの粉末状インドラックを溶かした浴比100倍の熱染液で60℃から染め始め、90~100℃で10分間染めて放冷し、水洗、風乾した。

3.2 茜による標準染布

ブータン産茜 (*Rubia manjitha*) の水煮煎液を用いた。

1) ゼム下染め（先媒染）の場合

前記、3.1.1) の場合と同様にゼムによって絹布を下染めし、ブータン産茜の使用量が被染絹布と同量になるように煮煎液を採り、60℃から染め始め、90℃に達したら、8分後にコマン1gを添加した。pHは4となった。さらに14分間染色し、放冷、水洗して風乾した。

2) 明礬先媒染による場合

前記、3.1.2)と同様に明礬でアルミ媒染した絹布を前記3.2.1)と同様に準備した煮煎液に入れ、60℃から染め始めて90~100℃に達したら10分間その温度で染め、放冷、水洗して風乾した。

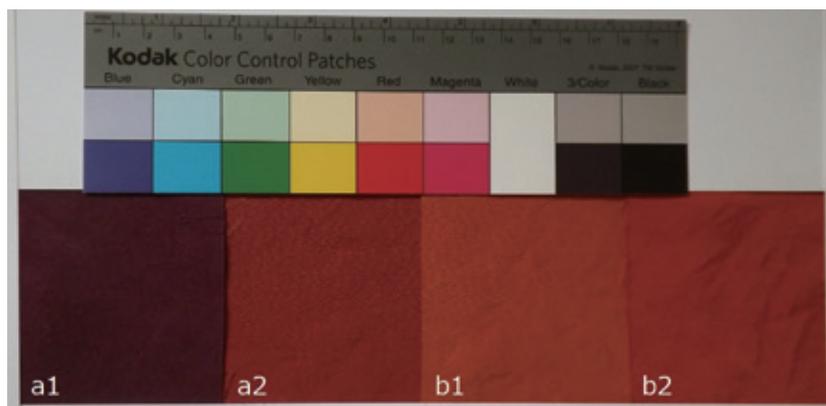


写真3 標準染布

a1：明礬媒染／ラック染布 a2：ゼム媒染／ラック染布
b1：ゼム媒染／茜染布 b2：明礬媒染／茜染布

4. 結果と考察

被検布と標準染布の表面色を分光測色計 CM-2600d（ミノルタ製）で測色した結果を、図3の可視吸収スペクトルで示した。

4.1 カムニの染色技法に関する検討

被検布カムニについては、2.1で述べたように、経縞の幅が最も大きいワインレッド色の縞部分（以下、カムニと略称することもある）に関する染料と染色技法の同定について検討した。

図3を見ると、スペクトル群の最上部に描かれた被検布「カムニ」の吸収スペクトルの波形は560nm付近に極大吸収があり、420nm付近になだらかな Valley（谷）がある。この波形に近似する標準染布としては、明礬媒染／ラック染布 a1 がある。写真4は、被検布「カムニ」の上に、染布 a1 を載せて撮った写真であるが、見た目にも被検布の色に近い色である。しかし、この染布 a1 の最大吸収波長（ λ_{max} ）は、図3で示されるように被検布「カムニ」の λ_{max} よりも短波長側に若干ずれており、頂上部が平坦に近い波形となっているほか、450nm 付近に明瞭な谷（Valley）があって、被検布「カムニ」のスペクトル吸収曲線と全く一致した波形であるとは言い難い。一方、同じ図3上で、ゼム媒染／ラック染布の吸収スペクトルである a2 をみ

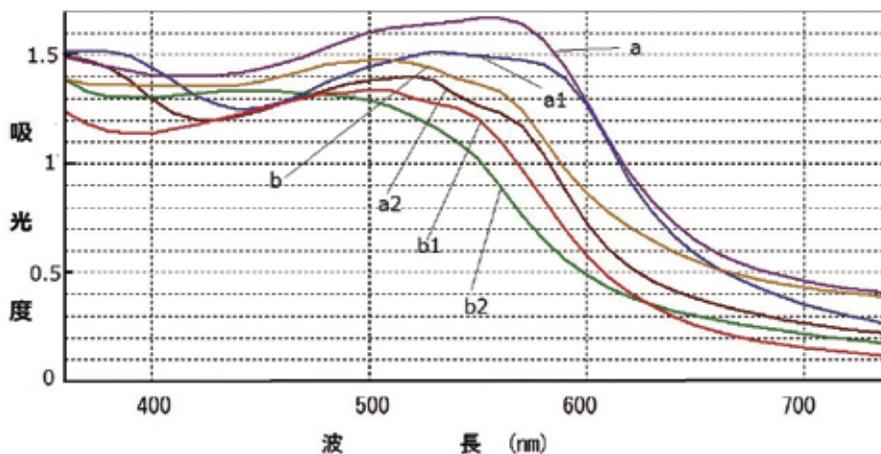


図3 被検布と標準染布の可視吸収スペクトル

被 検 布 a: カムニ（写真1のワインレッド色の経縞部分）

b: ラチュ（写真2のえび茶色の経縞部分）

標 準 染 布 a1: 明礬／ラック a2: ゼム／ラック b1: 明礬／茜 b2: ゼム／茜



写真4 カムニ、および、その上に置いた明礬媒染ラック染め標準染色布

ると、 λ_{\max} が a1 と同じであり、400nm 以下の近紫外部に盛り上がりがあることの共通性を考え合わせると、ゼムで下染めをしてからアルミ媒染してラックで染めたのではないかということも想定できる。そのことに関する再現実験はおこなっていないが、染材にラックが用いられ、明礬もしくはドチュルなどによるアルミ媒染が染色工程に組み込まれていたとする可能性は、写真4の結果と併せて、極めて大であると判断される。

4.2 ラチュの染色技法の同定

次に示す写真5で、ラチュの茜色縞部分を標準染布と比べてみると、b2のゼム媒染／茜染布の色は、細いオレンジ色の縞の色によく一致しているが、本報で取り上げているのはそれよりも幅広の、やや黒ずんだ海老茶色の縞であって、その縞の色は、標準染布の b1 (明礬媒染／茜染布) と、a2 (ゼム媒染／ラック染布) のどちらにも似ていて、判断がつかねる。

そこで、再び図3で吸収スペクトルを比較すると、bのスペクトルで示した被検布「ラチュ」の、海老茶色経縞部分は520nm付近に最大吸収波長 (λ_{\max}) があり、560nm付近にはショルダー型吸収がある。ラックによる a2 の可視部 λ_{\max} は、bよりも長波長側にあり、420nmにはbには無い深い谷がある。それに対し、明礬媒染／茜染布 b1 のスペクトルには、bと同じ520nm付近に λ_{\max} があることがわかる。その λ_{\max} より長波長側にある二次的なショルダー型吸収は、bに比べて少し短波長

側にずれているが、このことは、被検布に用いられた染材の茜が、本報の標準染布に用いた茜と産地が多少異なっていたという理由もあり得る（産地については後述する）。以上のような観点に基づいて、ラチュの海老茶色の縞は明礬媒染の茜染めであると判断した。

なお、被検布の吸収スペクトルが全波長域において標準染布よりも吸光度が高いのは、被検布の方が暗色であることを示すが、素材の基布の色が若干異なることが理由の一つとなり得る。すなわち、被検布の素材は野蚕糸で、タサール絹であれば原糸が薄茶色から灰色をしていて、現地でおこなう灰汁練りではその色が残るので、標準染布に用いた家蚕糸の白色の場合とは異なる影響が出る。また、被検布の媒染が明礬ではなく鉄分を微量に含んだドチュルであれば理由の一つにもなる。さらに、織布表面の凹凸が測色に影響するという可能性もあり、表面が粗いと乱反射により、波長全域にわたって吸光度が高く出るなど、さまざまな理由が考えられる。

さて、被検布ラチュbの海老茶色縞部分、および茜染め標準染布b1の λ_{max} の長波長側にみられる二次的なショルダー型吸収についてであるが、この二次的な特性吸収は、東洋型の茜を用いてアルミ先媒染で染めた場合に顕れる特性吸収であるということの詳細を、以下にて論説したい。（なお、ゼム下染めの場合は、図3のb2で示したように、アルミ媒染と全く異なった波形となる。）

図4に、東洋型、西洋型を問わず、各種の茜でアルミ先媒染を施して染めた絹布表



写真5 ラチュと標準染色布

b1：明礬媒染／茜染布 b2：ゼム媒染／茜染布 a2：ゼム媒染／ラック染布

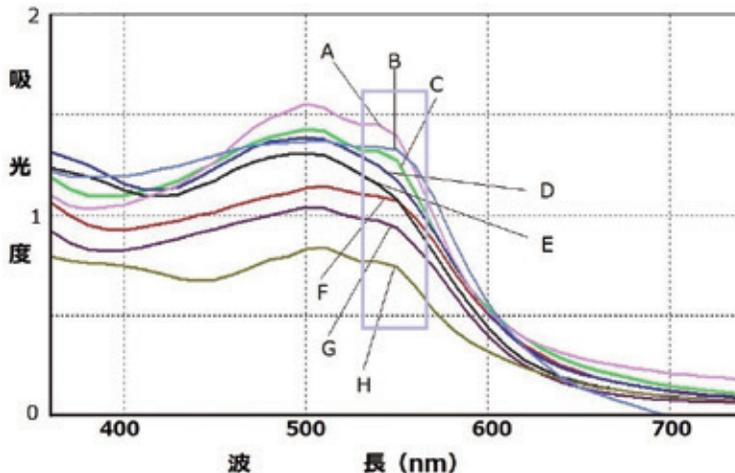


図4 各種茜染め絹布表面の可視吸収スペクトル（明礬による先媒染）
 A：プルプリン B：インド茜 C：アカネカルス D：西洋茜
 E：西洋茜（野生種） F：日本茜 G：オオアカネ H：クルマバアカネ

面の吸収スペクトルをまとめて示した。

図4で示すAのプルプリンは、プルプリン色素（試薬品）による染布の吸収スペクトルである。Bのインド茜（通称 Munjeet）は市販品（田中直染料店）の染布による。Cのアカネカルスは東洋茜の培養細胞による染布で、カルスは旧三井化学生物工学研究所製である。Fの日本茜は自家栽培した *Rubia akane* Nakai の染布であり、Gのオオアカネは南九州産の *Rubia hexaphylla* (Makino) kitam.、Hのクルマバアカネは北九州産の *Rubia pratensis* (Maxim) kitam. の染布であって、これらは何れも東洋茜 (*Rubia cordifolia*) の仲間である。

Aのプルプリンの吸収スペクトルには、510nm 付近に最大吸収波長 (λ_{max}) があり、それより長波長側の540nm 付近に特徴的なショルダー型の吸収がある。Fの日本茜やBのインド茜（市販品）、Gのオオアカネ、Hのクルマバアカネなどの東洋種の茜 (*Rubia cordifolia* L.) による染布の吸収スペクトルにも、プルプリン染布のスペクトルと同様に510nm 付近に最大吸収波長 (λ_{max}) があり、それより長波長側には、多少の波長差はあるが何れにもショルダー型の吸収がある。その特性的な二次吸収の存在範囲を図4上では矩形の色線囲いで示したが、このような東洋型茜とプルプリンがアルミ先媒染した絹布を染めた場合に、主波長の長波長側にショルダー型吸収を示す茜染めの吸収スペクトル波形を、本報ではプルプリン型と称することとす

る。

その一方、図4における各種茜染め染布において、上述のようなショルダー型吸収を有する特徴を持たないのは、Dの西洋茜 (*Rubia tinctorum* L.) と、Eの野生種の西洋茜 (前出の角寿子女史が所有する、通称タビ茜 : *Rubia peregrina* L.) の吸収スペクトルであって、そのような特性は西洋種に限られ、「ラチュ」の海老茶色の経縞を染めた茜ではないということが明らかである。(これら西洋種の茜による染色物のスペクトルは、西洋種の茜がアリザリンを主色素としていることから、プルプリン型に対するアリザリン型と称してもよいであろう)。したがって、「ラチュ」の海老茶色の経縞を染めた茜は、東洋種の特徴に合致したプルプリン型の茜を用いた染色であるという推論に達し、染材には現地産のブータン茜が使用され、明礬またはドチュルによるアルミ先媒染が行われたとする可能性がきわめて高いと判断した。

5. 結 語

地域の伝統染織品の同定は、一般的に云えばその地域を知る人が見れば一目でわかる次元の話であることが多いと思われる。しかし、博物館などで出展物の染材や染法を科学的な根拠で説明する必要のある場合に、貴重な出展物であれば破壊的な分析が行えない。また、老舗の推挙であれば、言葉に籠絡されて模造品であることを看過することもあるであろう。

著者が経験した一例を挙げると、紫根を用いた古代紫であるとした老舗の染布が、実際は合成染料のインダンスレンに似た堅牢染めであったことを東京を本拠とする大企業が老舗を信じて気づくことがなかった。そのため、紫根色素の堅牢染をテーマにした長期にわたる共同研究に著者も関わったことがある。非破壊的に、せめて表面の吸収スペクトルを調べれば、標品が紫根染めでなかったということで、研究目的は別方向へ向いたはずであった。

本報では、ブータンの伝統的な染織品である「カムニ」(男性用肩掛け)に織り込まれたワインレッド色の経縞模様部分、および「ラチュ」(女性用肩掛け)に織り込まれている海老茶色の経縞模様部分について、染材および染色方法の同定をおこなった。双方とも、両端の房の部分为数本切り取って色素の抽出をする手段もあるが、それは飽くまでも破壊的操作である。本報では、現地の材料を用いた標準染布を作製し、双方の表面色の吸収スペクトルを測定することで、それらのスペクトルの波形の比較に基づく同定を行った。

その結果、被検布の吸収スペクトルと完全に一致する標準染色布は準備できなかった。

たものの、「カムニ」の主要な経縞であるワインレッド色は、アルミ剤媒染によるラック染めを主体とした染法であるとした同定結果を得た。

また、「ラチュ」については、メインの経縞を形成している海老茶色の経縞の染色について、標準染布のほかに、東洋型（プルプリン型）茜と西洋型（アリザリン型）茜による染布の吸収スペクトルを比較することによって、アルミ剤媒染による東洋茜によるものと断定し、現地のブータン産茜とアルミ先媒染の手法が用いられたとする同定の根拠を見いだした。

6. 謝 辞

本報の研究をおこなうにあたりましては、ブータンの秘境に赴かれた横山宏太郎博士、北川美穂博士、および久保淳子女史から、多大の資料と情報の提供を賜り、ご援助をいただきましたので、茲に三氏に対して深く感謝を申し上げる次第です。

また、測定実験を実施してこの稿をまとめるに際しては、公益財団法人覚誉会の事務局と、キャンピング指月林の職員各位からご後援とお心遣いを賜りましたことに、心より厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 都甲由紀子；大分大学教育福祉学部研究紀要、**33**、No. 1、p. 43-50（2011）
- 2) 久保淳子；「ブータン王国の伝統染色と天然染料」（2014）
- 3) 北川美穂；「美術工芸素材としてのラック」大阪市立科学館発行、月刊「うちゅう」6月号、（2015）など
- 4) 堀了平；「偉大なる獅子 マサ・コン峰登頂」、（1986）講談社
- 5) 久保淳子；「ブータンの染織紹介」（2016）
- 6) 麓 泉；第 51 回染色化学討論会講演要旨集 p. 13（2012）、葆光 24 号 p. 3-17（2013）
- 7) 恒松栖；「湯の花の研究」、p. 45（2007）
- 8) 佐島直三郎ら；「南部むらさき誌」、p. 35（1992）岩手県南部むらさき染研究会

《執筆者紹介》



(所 長)

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 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 坂 田 佳 子
職 歴 京都女子大学家政学部教授
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



(顧 問)

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

2016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二条南入

Tel 075 (211) 4171