

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 29 号

2018年3月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 29 号

2018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

羊毛の酸性染料染色におよぼす 各種アルカリ金属塩の影響	3
上甲 恭平	
正規化順位法を用いた藍染めの視覚評価 — 絹、綿、麻織物を用いて —	17
徳山 孝子	
赤色系天然染料による染色絹布の色調 — アルミとスズ媒染布の分光測色に関する検討 —	31
坂田 佳子	
昆虫染料（ラックとコチニール）による絹布 および羊毛布の赤色系染色	47
麓 泉	

ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第29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て、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・付属染料植物園」の環境整備を進めております。

淳風美俗育成事業では、ここ数年、瞑想、草木染の体験者が増えています。その全体に占める割合は、瞑想が三年前の25.2%から29.2%に、草木染は6.0%から7.8%となりました。

淳風美俗育成事業 活動実績 (単位：人、括弧内構成比%)

	キャンプ	瞑想	茶道	作務	草木染	スポーツ	計
平成26年度	910 (22.6)	1017 (25.2)	145 (3.6)	1138 (28.2)	242 (6.0)	579 (14.4)	4031 (100.0)
平成27年度	1453 (23.6)	1590 (25.9)	152 (2.5)	1593 (25.9)	334 (5.4)	1029 (16.7)	6151 (100.0)
平成28年度	1083 (19.6)	1576 (28.5)	90 (1.6)	1455 (26.4)	368 (6.7)	951 (17.2)	5523 (100.0)
平成29年度	1123 (18.1)	1808 (29.2)	120 (1.9)	1623 (26.2)	480 (7.8)	1037 (16.8)	6191 (100.0)

瞑想は、精神を集中、自己と向き合う練習として選ばれています。スマートフォン、LINEをOFFにしてもらい、自然に恵まれたなか、大広間に座って目を閉じることで、静かな時間をつくります。「今、ここ」に意識を集中し、心のなかの自分に問いかけ、その声を聴くことが目標です。研修をきっかけに、日々瞑想を続けていくことで、自分の至らなさ、過ちに気づき、改め、対応できる柔軟な考え方を感得します。草木染は、200種余りに及ぶ染料植物とまじわり、賞でるだけでなく、摘み取り、炊きだした色で絹布を染め上げます。椿の灰などの媒染剤によって美しく発色するいのちの不思議さを観察してもらい、自然を尊重する心を育みます。二回、三回と来場される方々にも、興味を持ってもらえるよう、様々な天然染料の準備に努めています。

「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。本年度も上甲恭平所長のもと有意義、活発な意見交換が行われました。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す。ごあいさつとさせていただきます。

平成30年3月
公益財団法人覚誉会

羊毛の酸性染料染色におよぼす各種アルカリ金属塩の影響

上 甲 恭 平

1. はじめに

一昨年の報告では、分子サイズの異なる染料を用い、酸および塩の種類を変えた染色系での実用酸性染料の染着挙動を比較検討した。その結果、酸の種類により染料アニオンとアミノカチオンとの相互作用が異なることを報告した。その報告によれば、硫酸/硫酸 Na 染色系での等電点 (pI) 付近の pH 4、5 および 6 での染着では、解離生成した硫酸イオン ($-\text{SO}_4^{2-}$) がアミノカチオンに強く結合することで正電荷を遮蔽するため、染料アニオンとアミノカチオンとの相互作用はほとんど寄与せず分子間力の結合による染着挙動を示す。しかし、アミノカチオン基数 (正電荷数) が多く存在する pH 3 では、アミノカチオンに結合した硫酸イオンと染料アニオンとの入れ替わりの寄与が現われ、染着量は pH 4 に比べると高くなることが示された。

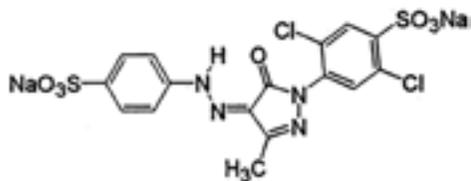
このように、羊毛繊維への実用染料の染着挙動を理解するには、添加される酸および塩の種類によって変化する染着域の微環境変化が深く関わっており、これまでのように荷電状態のみならず荷電基近傍および極性/無極性基近傍の微環境変化とその役割を理解する必要がある。そこで、本研究では酸アニオンには硫酸イオンを、その対イオンに原子半径の異なるアルカリ金属 (リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム) となるアルカリ金属硫酸塩を用い、実用に使用される酸性染料の染着挙動におよぼすアルカリ金属カチオンの影響について検討することとした。

2. 実験方法

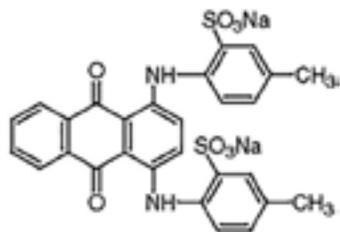
2.1 試 料

被染試料は、メリノ羊毛サージ生地を使用し、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。試料の大きさは、 $9.5 \times 11 \text{cm}$ で、重さは 1.8g とした。試薬はすべて試薬 1 級あるいは特級を精製せずにそのまま使用した。

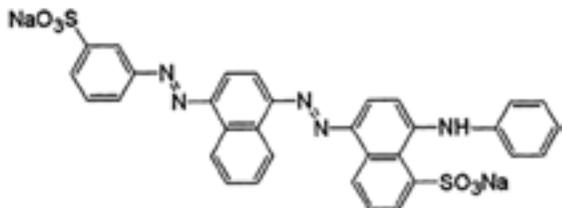
染料には、図 1 に示した市販染料である Acid Light Yellow 2G、Alizarin Cyanine Green および Acid Cyanin 5R (山田化学社製) を精製せずに用いた。



Acid Light Yellow 2G MW:551.29



Alizarine Cyanine Green G MW:622.57



Acid Cyanine 5R MW:681.64

図1 使用した酸性染料の化学構造

2.2 染色方法

2.2.1 染色手順

染色は、前報で示した染色プログラムに従って赤外線加熱式ポット染色試験機 (UR・MINI-COLOR；株式会社テクサム技研) を用いた染色した。染料濃度を 1.8% o.w.f およびアルカリ金属硫酸塩濃度を 0.01mol/L となるように精秤し蒸留水に溶解した後、溶液 pH を硫酸およびアルカリ金属水酸化物 (塩無添加系では水酸化ナトリウム) を用いて調整し染色液とした。染色浴が浴比 1：25 [染色時の布重量 (1.8g)：液量 (45ml)] となるように染色ポットに入れ、開始 10 分で 30℃ まで昇温し、約 30 分で設定温度まで昇温し 60 分間染色した。その後、水道水にて冷却させ布試料を取り出し、水道水で洗浄、乾燥させた。なお、40℃ については、三角フラスコを用い恒温水槽中で一定の速度で振盪させながら染色した。

2.2.2 表面濃度の測定

染着量は繊維表面染料濃度で評価した。繊維表面染料濃度は分光色差計 SA-4000 (日本電色株式会社) 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： $K/S = (1-R)^2/2R$ (K：吸収係数 S：散乱係数 R：特定反射率) より算出した K/S 値により表した。

3. 結 果

3.1 硫酸／硫酸アルカリ金属塩添加染色系での Acid Light Yellow 2G の染着挙動

図 2 に、染浴 pH を 3～6 に調整した硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム添加染色系での Acid Light Yellow 2G の羊毛繊維に対する染着挙動を染着量 (K/S) と染色温度との関係で示した。

図から明らかなように、染浴 pH によって添加塩の影響の程度は異なるが、アルカ

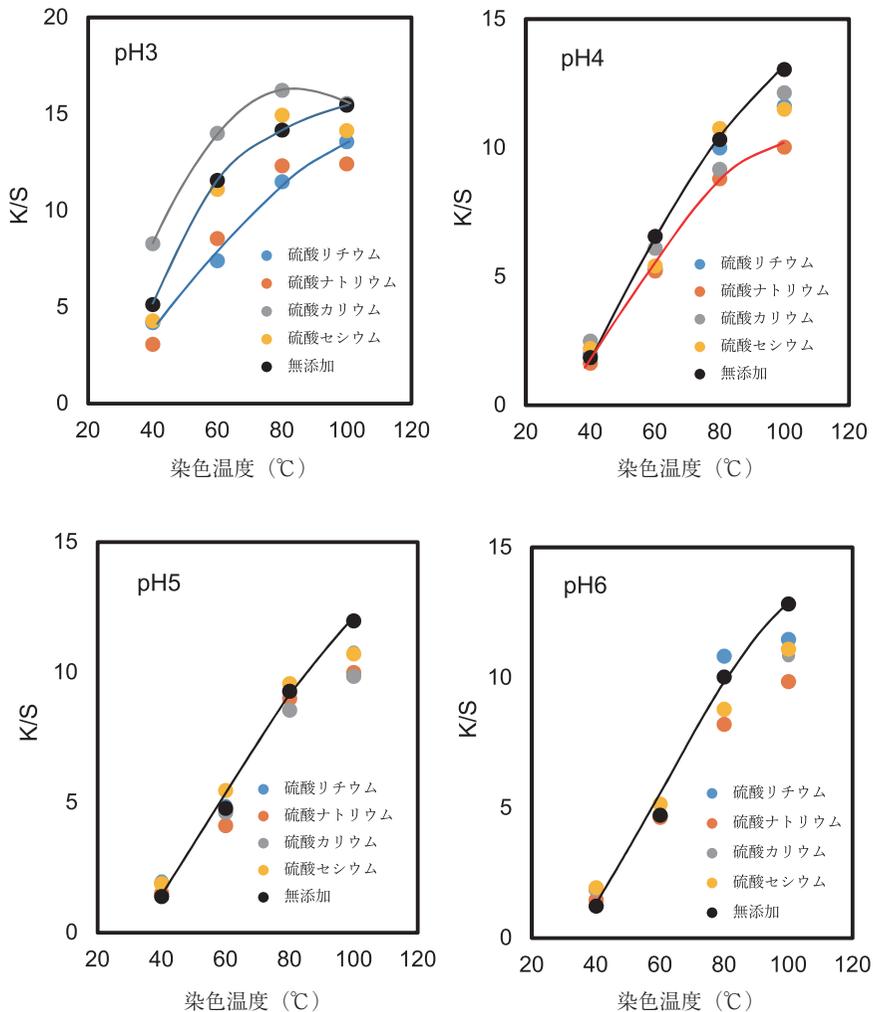


図 2 pH 3～ pH 6 に調整した硫酸／硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム添加染色系での Acid Light Yellow 2G の染着量 (K/S) と染色温度との関係 [無添加：硫酸 pH 調整系 (pH 3、4、5) および水酸化ナトリウム pH 調整系 (pH 6)]

り金属イオン種により染着量が明らかな差が見られ、羊毛繊維の染色に対して均染性を図る目的で添加される硫酸塩では、硫酸イオンのみでなく対イオンであるアルカリ金属 (M^+) イオンも Acid Light Yellow 2G 染料の染着性に影響することがわかる。

この添加塩の影響は、染浴 pH による繊維の帯電状態と深く関係しており、染浴 pH3 と pH4 以上で明らかに影響の違いが認められる。染浴 pH3 では、硫酸単独染色系での染着量に比べ、硫酸リチウムと硫酸ナトリウム添加系が明らかに低い染着量に、硫酸セシウムではほぼ同じ染着量に、硫酸カリウムでは高い染着量になっている。それに対して、染浴 pH が 4 以上では pH3 で見られたような明らかな差は見られませんが、染着領域が増える 80℃ 以上でアルカリ金属イオン種によって染着量に違いが見られる。しかし、これらいずれの場合においてもアルカリ金属イオン種の半径と染着量との間には一定の順列関係は認められない。

以上の結果、硫酸アルカリ金属塩の添加は、アルカリ金属イオン種により程度の差はあるものの、Acid Light Yellow 2G の染着に対しては緩染剤として作用するようである。

3.2 硫酸／硫酸アルカリ金属塩添加染色系での Alizarin Cyanine Green の染着挙動

図 3 は、図 2 と同様の条件で染色した Alizarin Cyanine Green の染着性に対する硫酸アルカリ金属塩添加の影響を示したものである。これらの図から、この染料に対してもアルカリ金属イオン種および染浴 pH によってそれらの添加効果に差があるものの影響していることは分かる。その影響は、染浴 pH が 3 の場合、添加塩は Acid Light Yellow 2G に対してと同様に染着量を塩無添加系でのそれより低下させている。これに対して、染浴 pH が 4、5、6 と高くなるにつれて、80℃ および 100℃ での染色において塩添加系の染着量が無添加系のそれより明らかに高くなっている。さらに、染浴 pH 6 でのそれぞれの染着量を比較すると、各アルカリ金属イオンの水和の強さが反映しているかのように $Cs < K < Na < Li$ (80℃) の順で促染性が高くなる関係が読み取れる。この順列は、タンパク質溶液において塩析が起こる場合の Hofmeister 順列と一致している。

3.3 硫酸／硫酸アルカリ金属塩添加染色系での Acid Cyanine 5R の染着挙動

図 4 に Acid Cyanine 5R の染着性に対する硫酸アルカリ金属塩添加の影響を示した。この図から、染浴 pH 3 ではイオン種による染着性におよぼす影響に顕著な差はないが、等電点以上の pH 域においては、Alizarin Cyanine Green に対するよりもさら

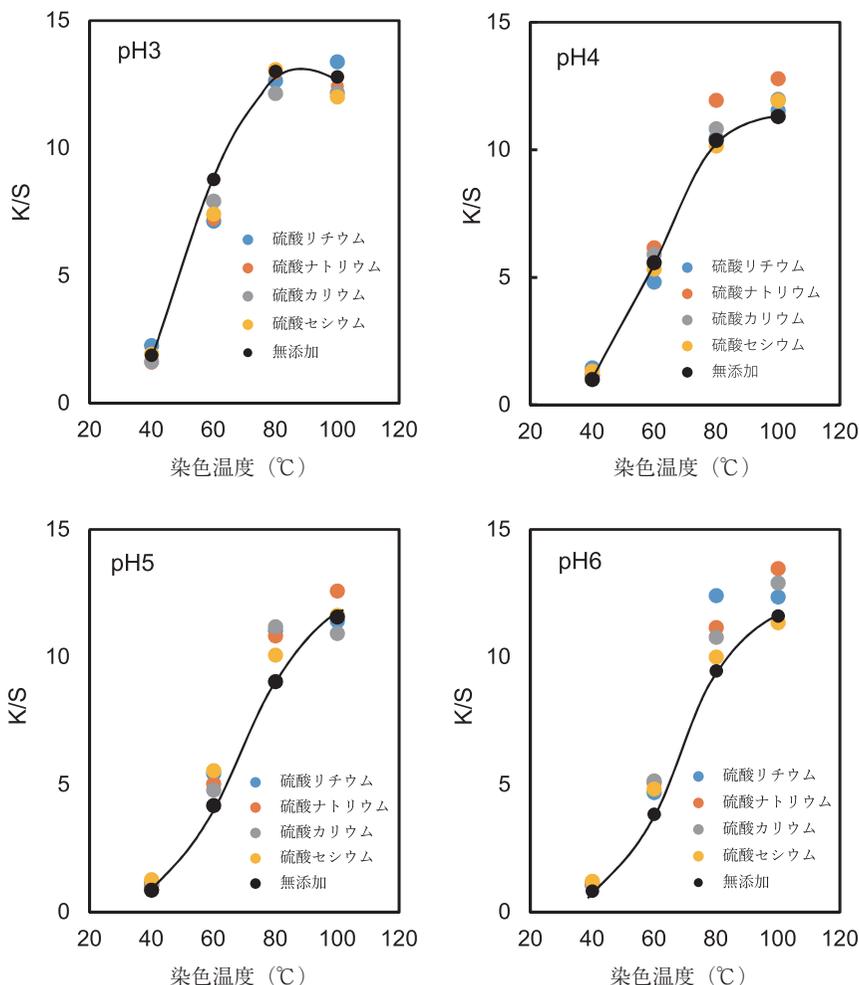


図3 pH 3～pH 6 に調整した硫酸／硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム添加染色系での Alizarin Cyanine Green の染着量 (K/S) と染色温度との関係

に促染効果が強く現われていることがわかる。この場合、アルカリ金属イオン種により明らかに違いが認められ、アルカリ金属イオン種の半径と染着量との間には $Li \approx Na < K < Cs$ の順で高くなる関係が認められる。この関係は Alizarin Cyanine Green の場合とは真逆の関係にあるが、この順列は、タンパク質溶液において塩溶が起こる場合のホフマイスター順列と一致している。

以上のように、硫酸アルカリ金属塩はアルカリ金属イオン種により構造の異なる3種の染料に対して3者3様の染着挙動を示した。このような見かけ上一様でない影響は、構造の違いによる繊維への染着様式の差違とアルカリ金属イオン種の作用の差違が

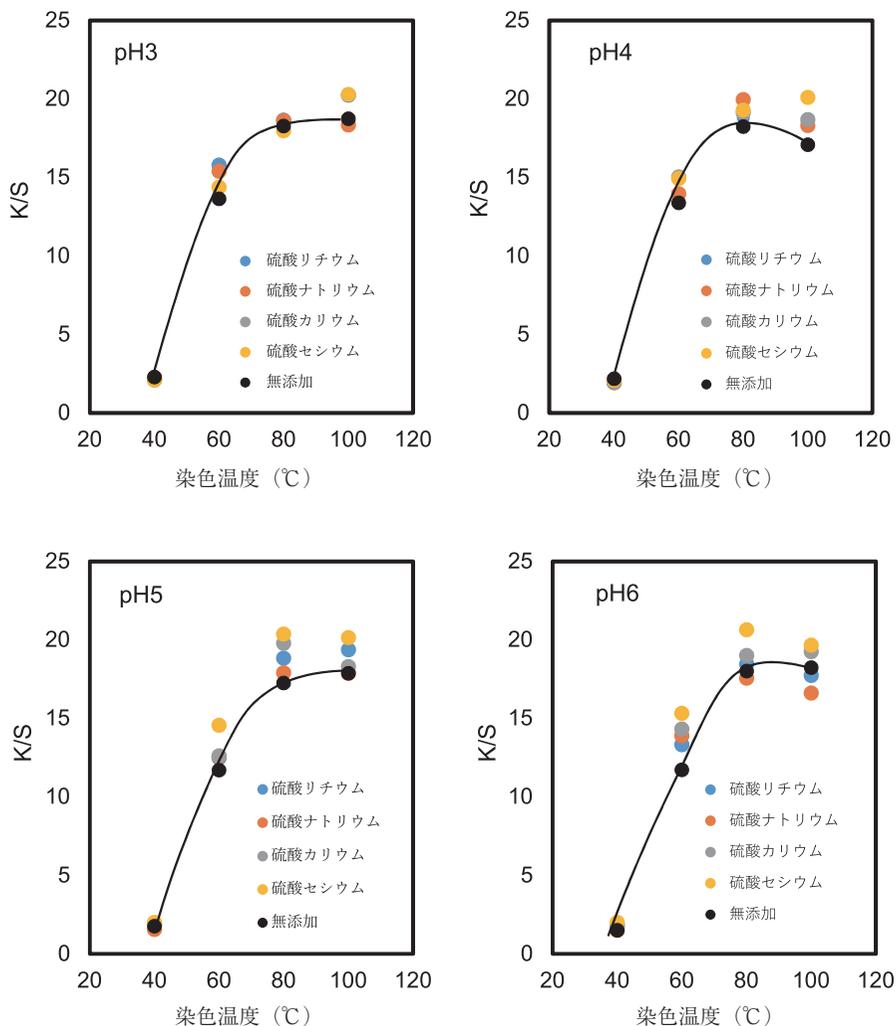


図4 pH 3～pH 6に調整した硫酸／硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸セシウム添加染色系での Acid Cyanine 5R の染着量 (K/S) と染色温度との関係

相俟って発現するものと考えられる。以下では、現段階で考えられる要因を挙げながら、それらの作用機序について考えてみることにする。

4. 考 察

今回得られた各温度における染着量におよぼす添加塩の影響は、染料構造によって大きく異なっている。染料の羊毛繊維への染着量は、染料の染浴中での化学ポテンシャル (μ_s) と繊維中での化学ポテンシャル (μ_f) との差 ($\Delta\mu = \mu_s - \mu_f$) によっ

て決まる（ただし、非平衡染色であるため染料拡散速度が変化しないと仮定する）。塩添加により染着量が増加する場合は、塩添加系の $\Delta\mu_2$ が無添加系での $\Delta\mu_1$ よりも大きくなる場合であり、逆に染着量が減少する場合は小さくなる場合である。したがって、染着量の増減の原因を考える場合、染料の μ_s の値に影響をおよぼす要因（溶液相での要因）と μ_f におよぼす要因（繊維相での要因）に分けて考える必要がある。なお、 μ_f についての議論には、繊維内部の電荷が深く関与しているため染浴 pH ごとで議論することになる。ここでは pH 3 と pH 6 とに焦点を当てて議論する。

羊毛繊維の場合、繊維表面および繊維内部染着領域の微環境は、染浴 pH により大きく異なる。等電点付近の pH 5 以下の pH では、ペプチド鎖の末端は $\text{W-NH}_3^+\cdots\text{HOOC-W}$ となり、繊維は正に帯電している。それに対し、pH 6 では末端は $\text{W-NH}_2\cdots\text{OOC-W}$ となり負に帯電している。pH 調整酸は硫酸、調整塩基は水酸化ナトリウムである。さらに、添加塩は硫酸アルカリ金属塩であるため、溶解負イオンは SO_4^{2-} であり、溶解正イオンはアルカリ金属 (M^+) イオンであるので、pH 5 以下での末端基周辺環境は $\text{W-NH}_3^+\text{SO}_4^{2-}$ 、pH 6 では $\text{M}^+\text{OOC-W}$ となっていると考えられる。染色系では、添加された染料が負イオンとして繊維内部に浸透するが、pH 5 以下での染着は末端の $\text{W-NH}_3^+\text{SO}_4^{2-}$ の SO_4^{2-} と競合しながら W-NH_3^+ とのイオン相互作用によるものと解離末端基以外の非イオン性（極性、無極性）タンパク分子側鎖への分子間相互作用による。一方、pH 6 での染着は、解離末端基以外の非イオン性（極性、無極性）タンパク分子側鎖への分子間相互作用によるもののみである。また、pH 6 ではカルボキシル末端では $\text{M}^+\text{OOC-W}$ となっているが、染料負イオン (D^-) にとっては静電的反発因子として働き、染着量に影響をおよぼす。

上記 3 種類の染料に対する塩添加効果を各温度における染着量変化により改めて見ると、pH 3 の場合、分子量の小さい Acid Light Yellow 2G ではアルカリ金属イオン種の違いが染着量に大きく影響をしているのに対して、分子量が大きくなるにつれて、イオン種の影響が小さく、かつ無添加での染着量と変わらなくなっている。一方、pH 6 での場合、Acid Light Yellow 2G では塩添加によって 80°C 以上での染着量を低下させ、Alizarin Cyanine Green では逆に 60°C 以上で明らかに増加させ、Acid Cyanine 5R でも傾向としては増加させている。すなわち、染料構造によって塩添加系の $\Delta\mu_2$ が無添加系での $\Delta\mu_1$ よりも小さくなったり、大きくなったりしていることになる。

4.1 染浴 pH 3 における添加効果

各染料での塩添加による染着挙動変化は染料構造により異なった。静電相互作用に寄与が大きい Acid Light Yellow 2G では、アルカリ金属イオン種の違いによって無添加系の染着量より低下させたり増加させたりしており、上述したように塩添加がおよぼす作用効果が単一の作用によるものではなく複合作用によることを示している。一方、静電相互作用の寄与が小さくなる Alizarin Cyanine Green と Acid Cyanine 5R では、無添加の染着挙動と大きく変わらない。このことは、見かけ上塩の添加効果はないことになる。これは塩添加がおよぼす複合作用によるものであり、繊維相および溶液相での作用が相殺されたことによると考えるべきである。

ここでは、塩添加により大きく影響の受ける Acid Light Yellow 2G の染着挙動について考えてみる。図 2 の 60℃ および 80℃ の染着挙動をみると、 Li^+ と Na^+ が染着量を低下させるように作用しており、 K^+ が染着量を増加させ、 Cs^+ はほとんど変わらない結果となっている。

まず、明らかに染着量を低下させている場合は、繊維相での塩作用が関与していれば染着座席の減少、溶液相での塩作用が関与していれば溶解染料アニオンの水和状態の安定化が考えられる。逆に、染着量を増加させている場合では、繊維相での塩作用が関与していれば染着座席の増加、溶液相での塩作用が関与していれば溶解染料アニオンの水和状態の不安定化が考えられる。しかし、アルカリ金属イオンのイオン種が違うことで、あるイオンが正荷電基である染着座席を増加させ、あるイオンが減少させるとは考え難いが、アルカリ金属イオンが解離末端基以外の非イオン性（極性、無極性）タンパク分子鎖に吸着し新たな染着座席となり得る可能性は否めない。一方、解離染料アニオンの水和状態の安定性におよぼす影響はイオン種によって違うとする考えは受け入れられる。そこで、まずアルカリ金属イオンが染料の染着座席となり得るのかについて考えてみる。

4.1.1 アルカリ金属イオンが関与した染着座席

アルカリ金属イオンが関与した染着座席には、荷電基を持たない親水および疎水性タンパク分子鎖にアルカリ金属イオンが吸着することにより生じる正電荷座席が考えられる。図 5 は、イオン半径の異なるアルカリ金属イオンと親水および疎水性界面との界面相互作用ポテンシャルを陽溶媒分子動力学法より検討した N. Schwierz ら [1] の報告によるものである。この模式図のようにアルカリ金属イオンはいずれの界面にも親和性を有しており、それぞれの界面に局在化してその近傍に負電荷を凝集させて

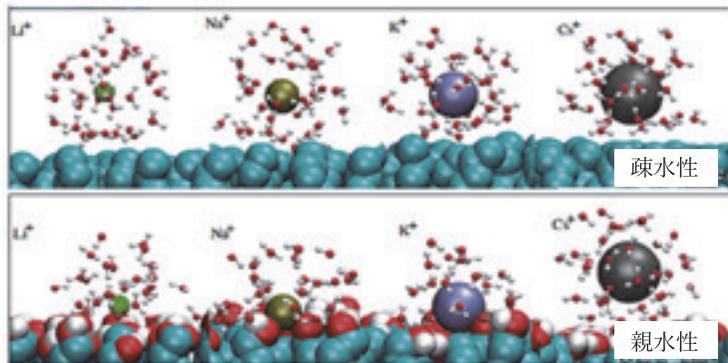


図5 親水性および疎水性表面とイオン半径の異なるカチオンとの相互作用のシミュレーション図

いる。この模式図は水分子が水和している状態を表しているが、この図から疎水性界面での親和力およびその効果はイオン半径が小さくなるにつれて弱くなること、親水性表面では疎水性表面への相互作用とは逆順序となっていることがわかる。

この報告に従えば、アルカリ金属イオンが吸着した親水および疎水性タンパク分子側鎖は部分的に正に帯電したことになる。特に、親水性タンパク分子側鎖では L^+ 、 Na^+ および K^+ が吸着したサイトは塩無添加染色と比べ静電相互作用による染着量が増大するものと考えられる。さらに、静電力の大きさはイオン半径が関与し、 $L^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ の順で見かけの染着座席が増加するものと考えられる。もし、このような新たな染着座席が染着に関与していれば、いずれの染料においても染着座席の増大作用として働くことになり、染着量の増大の要因となるはずである。

続いて、溶解染料アニオンの水和状態におよぼす影響について考えてみる。

4.1.2 溶解染料イオンとの相互作用

染料（基本的にはスルホン酸塩 $[D-SO_3Na]$ ）を水に溶解した場合、 $D-SO_3Na \rightleftharpoons D-SO_3^- + Na^+$ のように解離平衡が成り立っている。その中にナトリウム塩を加えると、 Na^+ 濃度が増加するため、その平衡が左にずれ染料塩の解離が抑制される。これまでは、解離性が低下した染料分子は溶解状態での疎水性水和の寄与が高くなる結果、繊維との疎水性相互作用が増大することによって繊維表面染料濃度を増大させ、その結果、繊維内分配量が増大することで繊維への吸着が促進するものと考えられてきた。いわゆる共通イオン（塩）効果である。この考え方は、塩析効果の説明として広く受け入れられている。

しかし、種々の塩水溶液中での負に帯電したイオン性界面活性剤単分子膜界面に存在する水の構造とホフマイスター系列との関係調べた S. Nihonyanagi ら [2] は、塩の解離陽イオンは負に帯電した界面近くには集まるが、いずれの陽イオンも図6（模式図）に示したように界面と接触吸着しているのではなく水分子を介在して吸着していることを報告している。さらに、ホフマイスター系列（塩析：Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺：塩溶）の順で陽イオンと界面との間に存在する水分子間の水素結合強度に違いがあり、ホフマイスター系列左側の陽イオンでは界面との間にある水分子は強く水素結合しているのに対して、右側の陽イオンでは水分子の水素結合強度が弱いことを見いだしている。このことからすると、種々のアルカリ金属塩が添加された場合には、次のようにも考えられる。

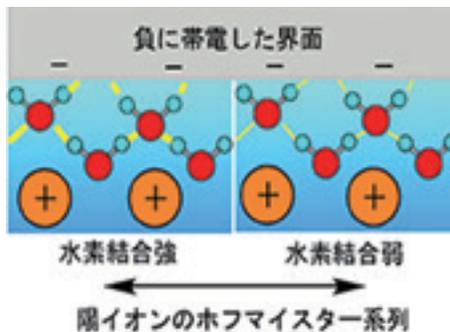


図6 負電荷分子膜界面での陽イオンの吸着状態（模式図）
〔水素結合：— 強 — 弱〕

染料が $D-SO_3Na \rightleftharpoons D-SO_3^- + Na^+$ と解離状態で溶解しているが、電気的中性を保つために $D-SO_3^-$ 周辺に Na^+ は電気二重層を形成するように局在化している。この状態に、過剰量のアルカリ金属イオンが存在すると、 $D-SO_3^-$ 周辺の電気二重層の状況が溶解しているアルカリ金属イオン種の第一水和層の半径の違いが反映してイオン種によって $D-SO_3^-$ との静電相互作用強度が異なってくるものと考えられる。このように、イオン種による $D-SO_3^-$ との静電相互作用強度の違いは、見方を変えると $D-SO_3^-$ が持っている負電荷の遮蔽度の違いでもある。

すなわち、種類の異なるアルカリ金属イオンが添加された染料溶液中には、負電荷量が異なる $D-SO_3^-$ が溶解していることになる。その結果、繊維への静電相互作用による繊維表面染料濃度が異なるため、添加されるアルカリ金属塩の種類によって染着量に差が現われるものと考えられる。この考えに従えば、イオン半径の小さいイオンほど強く相互作用すると考えられていることから、溶解染料アニオン ($D-SO_3^-$) の静電引力の低下（遮蔽）効果は、 $L^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ の順で弱まることになる。

このような染料アニオンの静電遮蔽作用の影響が明らかに現われた染色系は、イオン結合の寄与が大きい Acid Light Yellow 2G での pH 3 の染色系である。この系では、4.3 項で述べた新たな染着座席増大作用の寄与も大きく関わっており、 L^+ と Na^+ では、繊維中での染着座席増加作用よりも溶液中での染料アニオンに対する静電遮蔽作用が

優勢に働いたことによると考えられる。それに対して、 K^+ では、繊維中での染着座席増加作用が溶液中での染料アニオンに対する静電遮蔽作用より優勢であったと考えられる。また、 Cs^+ では、いずれの作用も強くなく見かけ上これらの作用が相殺し無添加とほとんど変わらない染着量となったと考えられる。

4.2 染浴 pH 6 における添加効果

Acid Light Yellow 2G の塩添加系と無添加系では $\Delta\mu_2 < \Delta\mu_1$ の関係となる。このようになるには、溶液相では添加系での μ_{s2} が無添加系の μ_{s1} より小さくなる場合と繊維相での μ_{f2} が μ_{f1} よりも大きくなる場合かあるいはこれらのいずれもが関与した場合が考えられる。Acid Light Yellow 2G の染着特性であるが、この染料の塩無添加系での染着量は、染浴 pH の影響を強く受け pH 6 での染着量は pH 3 でのそれに比べては明らかに低く、Acid Light Yellow 2G での染着には繊維内部の荷電状態の寄与が大きいことがわかる。

ここで、pH 6 での酸性染料の染着挙動について考えてみることにする。まず、無添加の場合の繊維染着領域での荷電状態であるが、pH 調製を水酸化ナトリウムで行っていることから、 $W-NH_2$ と $W-COO^-$ となり電気的中性をたもつためカルボキシラートアニオンの周辺には Na^+ が局在化している。さらに、硫酸アルカリ金属塩が加えられるとカルボキシラートアニオンの周辺のアルカリ金属イオン分布は変化するが、イオン濃度が増加することから静電力の遮蔽性は高まっているものと考えられる。すなわち、負電荷の斥力の影響は弱められている。このことから、繊維相における $\mu_{f2} > \mu_{f1}$ となる要因に負電荷の斥力の影響はほとんど考慮する必要はないと考えるべきである。

では、Acid Light Yellow 2G での染着量の低下の要因をどのように考えられるのであろうか。まず、繊維相での塩作用が関与していれば染着座席の減少が考えられる。しかし、4.1.1 項で述べたように作用しているのであれば染着座席の減少は考え難い。とするならば、染着量の低下は溶液中の染料アニオンの溶解状態が関与していることになる。既に議論したように溶液中の染料アニオンの状態は溶解染料アニオンに周辺に形成される電気二重層の水和構造が深く関係している。この水合状態の違いは、一つの作用として共通イオン効果として働き繊維表面への吸着に影響をおよぼす。また、水合構造の大きさは繊維表面への吸着の際の脱水和現象にも影響をおよぼし、大きければ大きいほど脱水和が起こり難くなり表面吸着が抑制される（脱水和効果）ものとして予想される。アルカリ金属イオンはこのような 2 つの作用が協働しており、それらの

作用効果が相殺し合い、その結果、Acid Light Yellow 2G の場合は染着量が低下したものと考えられる。

それに対して、Alizarin Cyanine Green と Acid Cyanine 5R は、Acid Light Yellow 2G とは逆に $\Delta\mu_2 > \Delta\mu_1$ となっている。これらの染料は Acid Light Yellow 2G とは異なり、繊維内部の荷電状態の影響が小さく、染着は分子間力によるものである。したがって、繊維内カルボキシラートアニオン周辺のイオン分布の影響はほとんど考慮する必要はない。故に、染着量の増大の要因としては、繊維相での塩作用が関与していれば染着座席の増加が、添加塩が上述したように溶液中で作用していれば溶解染料アニオンの繊維表面吸着量の増大が考えられる。Alizarin Cyanine Green と Acid Cyanine 5R の場合、前者の染着座席の増加も寄与しているとは考えられるが、溶液中の染料アニオンに対する共通イオン効果による繊維表面吸着量の増加が脱水効果による吸着量の減少より優勢に作用したことによる繊維表面吸着量の増大が主な要因であると考えられる。ただし、Alizarin Cyanine Green と Acid Cyanine 5R とでは、アルカリ金属イオン種間での関係は全く逆になっている。これは染料構造によって添加塩による染料アニオンの水和構造に依存する共通イオン効果および繊維表面での脱水効果の寄与度に差があることによるものと考えられる。

5. まとめ

本研究では酸アニオンには硫酸イオンを、その対イオンに原子半径の異なるアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム）からなるアルカリ金属硫酸塩を用い、実用に使用される酸性染料の染着挙動におよぼすアルカリ金属イオンの影響について検討した。その結果、硫酸アルカリ金属塩は構造の異なる3種の染料に対して3者3様の影響をおよぼすとともにアルカリ金属イオン種によっても影響が異なることが見いだされた。このような見かけ上一様でない影響は、染料構造の違いによる繊維への染着様式の差違とアルカリ金属イオンの作用の差違が相俟って発現するものである。このアルカリ金属イオンの主たる作用としては、得られた各染料の染着挙動を解析することから、繊維相での染着座席を増加させる染着座席増加作用と溶液相での染料アニオンの水和構造を変えることによる共通イオン効果および脱水効果による繊維表面吸着制御作用が関与しているものと考えられた。

文 献

- 1) N. Schwierz, D. Horinek and R. R. Netz, *Langmuir* 29, 2602 (2013).
- 2) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, 136(17), pp 6155-6158 (2014).

正規化順位法を用いた藍染めの視覚評価

— 絹、綿、麻織物を用いて —

徳山孝子

1. 諸言

今までの研究では2014年度の『麻織物における藍染めの視覚効果』については、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¹⁾。2015年度の『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 —』については、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うすい青、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うすい青であることがわかった²⁾。被験者は、麻、絹、綿織物の素材の違いがあるものの「暗い藍色」のイメージで藍色に見えるかと判別していることがわかった。今までの藍色に見える、見えない感判定の官能検査は、素材ごとにシェッフエの一対比較法を用いた。藍染めの視覚効果の結果から素材は、それぞれに趣きをもっていることがわかったが、素材間の視覚評価まで至らなかった。そこで2016年度の研究では絹、綿、麻織物すべての順列組合せを用いて判断することを試みた。女子大生がイメージする藍色は、藍色に見える範囲は、色度図の a^* は $-1.36 \sim 2.43$ 、 b^* は $-9.91 \sim -20.33$ 、色調図の L^* は $44.77 \sim 16.77$ 、 C^* は $10.2 \sim 20.33$ であることがわかった³⁾。

今までの実験方法は、シェッフエの一対比較法や順列組合せを用いた。しかしながら、試料間に何らかの差があることはわかるが、どの試料とどの試料の間に有意差があるかどうかは不明であった。そこで、試料のどの区間に有意差があるのかを解析するために正規化順位法⁴⁾を用いた。

本実験では、藍色に見える試料はどのような試料なのかを明らかにするとともに、試料間の順位について差の検定をおこなうことで、その刺激同士の順位変動の可能性を模索した。

2. 方法

2.1. 提示刺激

判定に用いる試料は絹、綿、麻織物を藍色に染めた各5種類ずつである。絹、綿、

麻織物の各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）

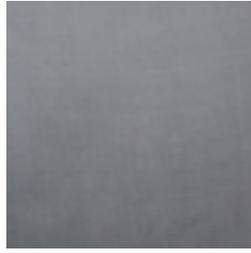
試料3：4かめで10もみ、3かめで10もみ×3、3かめで20もみ×2、3かめで30もみ10秒浸けこみ（試料3の試料名をS3とする）

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）



試料 1 : S1



試料 2 : S2



試料 3 : S3



試料 4 : S4



試料 5 : S5

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 1 : 4 かめで 20 もみ (試料 6 の試料名を C1 とする)

試料 2 : 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)

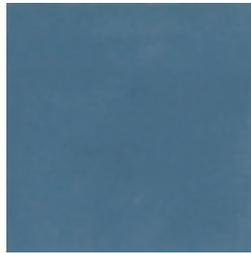
試料 3 : 4 かめで 20 もみ、1 かめで 10 もみ 10 分浸けこみ、1 かめで 10 もみ 10 分浸けこみ×3、3 かめで 10 もみ (試料 8 の試料名を C3 とする)

試料 4 : 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 5 : 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)



試料6 : C1



試料7 : C2



試料8 : C3



試料9 : C4



試料10 : C5

麻織物の染色日は、2014年4月4日（金）である。工房では、3つのかめがあった。今回は、3月24日に藍建てし、3月31日から染め始めたものを1かめとした。1月4日に藍建てし、1月10日から染め始めたものを3かめとした。この1かめと3かめを使用した。麻は、染める前に水に濡らし、脱水してから染め始めた。染め回数は、次の通りである。

試料11：1かめを1回（試料11の試料名をH1とする）

試料12：1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、合計5回（試料12の試料名をH2とする）

試料13：1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、3かめを1回、1かめを1回、合計7回（試料13の試料名をH3とする）

試料14：1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、3かめを1回、1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、合計11回（試料14の試料名をH4とする）

試料15：1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、3かめを1回、1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、1かめを1回、3かめを2回、1かめを1回、3かめを1回、1かめを1回、合計17回（試料15の試料名をH5とする）



試料 11 : H1



試料 12 : H2



試料 13 : H3



試料 14 : H4



試料 15 : H5

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、綿、麻織物の $L^*a^*b^*$ 値を測定した（表 1、2、3）。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 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

表3 麻織物の L*a*b* 値

試料	L* (D65)	a* (D65)	b* (D65)	C*
H1	56.30	-6.74	-19.25	20.39
H2	31.08	-1.36	-19.49	19.53
H3	25.69	1.27	-14.86	14.91
H4	22.18	2.43	-9.91	10.20
H5	20.59	2.57	-5.42	5.99

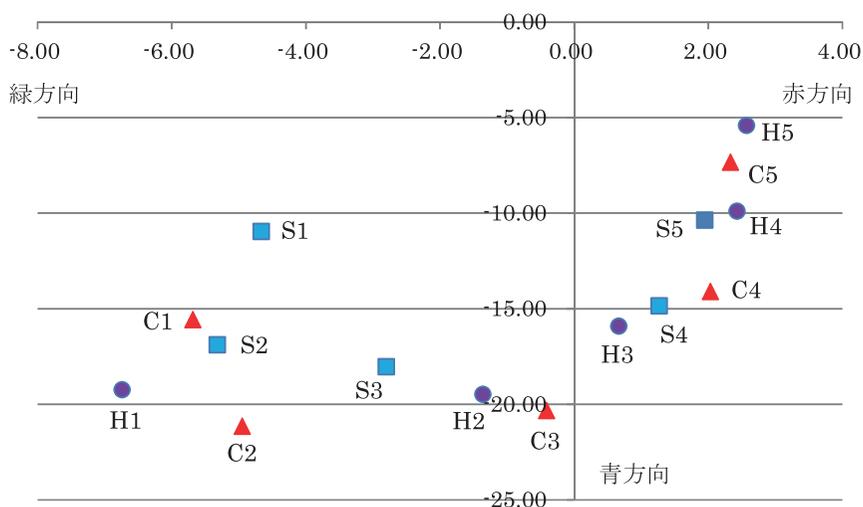


図1 色度図

H：麻織物、S：絹織物、C：綿織物

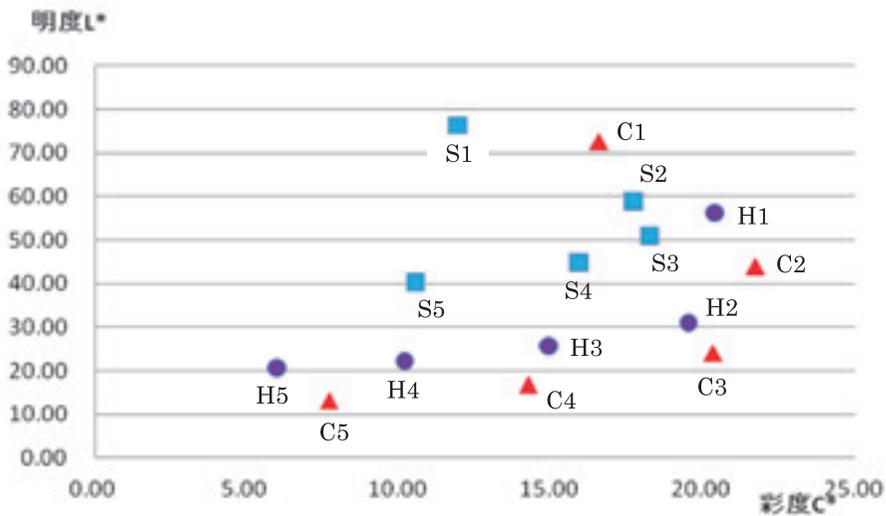


図2 色調図 (L* は明度、C* は彩度に相当する)

H：麻織物、S：絹織物、C：綿織物

2.2. 藍色に見える、見えない感判定の方法

判定は、藍色に見える、見えない感判定を実施した。判定方法は絹、綿、麻織物の各5試料の計15試料を用いた。一人の被験者は、「非常に見える」から「非常に見えない」まで15試料全ての比較を行い一列に並べた。この時被験者は、「順位を付ける」という規則に従って15枚の試料の藍色に見える、見えない感鑑定をしたことになる。この規則のことを「尺度」⁵⁾という。評定法は「非常に見える」から「非常に見えない」までの15段階とした。この15段階の判定は、データ分析のために順に1～15の評点付けした。解析方法は、正規化順位法によりt検定を求めた。

藍色に見える、見えない感判定の被験者は、男性20代3名、30代7名、40代7名、50代8名、60代14名、70代1名の計40名、女性20代7名、30代5名、40代18名、50代10名、60代6名の計46名、男女の総合計86名であった(表4)。ここでは、被験者を性別、年齢をバランスよく調査した。

表4 被験者の人数

	20代	30代	40代	50代	60代	70代	合計
男性	3	7	7	8	14	1	40
女性	7	5	18	10	6	0	46

2.3. 解析方法

各試料における正規化スコアの平均が、正規化順位尺度つまり距離尺度となる。

尺度値 R^6 は、各刺激の評価基準に合っている度合いを表すものである。この値を用いることで1つの物差し上に各刺激を並べることができる。つまり、この尺度値の大きさの順番が、この実験で調べたかったことの基準に合っている順番を表す。

$$R = \frac{\sum(fkl \times kcl)}{\sum(fkl)}$$

$\sum(fkl)$: 順位の合計 kcl : 偏差率 R : 尺度値

次に、2元配置の分散分析は式(1)でもとめることができる。

$$S^2 = \frac{1}{\sum(fkl)} \times (\sum\{fkl \times (kcl)^2\}) - R^2 \quad \dots\dots (1)$$

次に、その区間に有意差があるか、t検定をもとめる。

なお、ここで R_x とは刺激 x の尺度値、 R_y とは刺激 y の尺度値のことである。

$$t_0 = \frac{R_x - R_y}{\sqrt{\sum(fkl)(S_x^2 + S_y^2)}} \times \sqrt{\sum(fkl)\{\sum(fkl) - 1\}} \quad \dots\dots (2)$$

3. 結果および考察

3.1. 藍色に見える、見えない感の試料の結果および考察

絹、綿、麻織物の正規化順位法による藍色に見える、見えない感判定により得られたデータから、試料ごとに平均を求めた。試料数が15の場合、平均すなわち正規スコアは、非常に藍色に見える1位 H4, -0.673、2位 H5, -0.621、3位 H3, -0.625、4位 H2, -0.503、5位 H1, -0.466、6位 C5, -0.223、7位 C4, -0.019、8位 S2, 0.044、9位 C2, 0.234、10位 C3, 0.288、11位 C1, 0.330、12位 S5, 0.359、13位 S4, 0.427、14位

S3,0.607、15位 S1,0.840 の非常に藍色に見えないとなった。順位データを正規スコア（尺度値）に返還したものを表5に示す。

表5 15 試料の正規スコア（尺度値）

S1	S2	S3	S4	S5
0.840	0.044	0.607	0.427	0.359
C1	C2	C3	C4	C5
0.330	0.234	0.288	-0.019	-0.223
H1	H2	H3	H4	H5
-0.466	-0.503	-0.625	-0.673	-0.621

各試料における正規スコアの平均が、正規化順位尺度つまり距離尺度となる。

以上のことから各試料の「非常に藍色に見えないから非常に藍色に見える」という順番がわかった。つまり、ここでは尺度値が大きかった試料 S1 が非常に藍色に見えないと感じられ、試料 H4 が非常に藍色に見えると感じられたということである。

次に、この段階では単に順番がわかったというだけで、試料間に統計的に有意な差が存在しているかどうかについては言及することができない。

そこで、試料間に有意差があるかどうかを2元配置の分散分析をおこない、t検定を求めた。

表6は、各試料における差の検定結果である。「*」は危険率8%での有意差を示す。但し、危険率5%と1%の両方を検定したが、有意差がなかった。これらの分析結果から試料 S1 と試料 S3 間、試料 C4 と試料 C5 間、試料 C5 と試料 H1 間のみ有意な差があることが明らかになった。

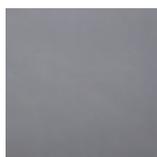
表6 試料間の t 検定の判定

試料間	S1 vs S3	S3 vs S4	S4 vs S5	S5 vs C1	C1 vs C3
	1.52	1.30	0.50	0.20	0.28
判定	*	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
試料間	C3 vs C2	C2 vs S2	S2 vs C4	C4 vs C5	C5 vs H1
	0.44	1.34	0.42	1.54	2.03
判定	N.S.	N.S.	N.S.	*	*
試料間	H1 vs H2	H2 vs H5	H5 vs H3	H3 vs H4	
	0.35	1.30	0.05	0.56	
判定	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	

T (170,0.08) = 1.411

* : $p < 0.08$

非常に藍色に見えない



試料 1 : S1

.....



試料 3 : S3

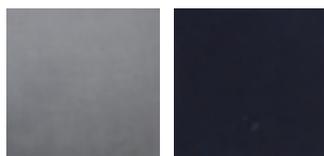
試料 4 : S4

試料 5 : S5

試料 6 : C1

試料 8 : C3

試料 7 : C2



試料 2 : S2

試料 9 : C4

.....



試料 10 : C5



試料 11 : H1 試料 12 : H2 試料 15 : H5 試料 13 : H3 試料 14 : H4

非常に藍色に見える

図3 有意な差がある「非常に藍色に見えないから非常に藍色に見える」の順位

図3の実験結果から、藍染めが最も見えない絹織物から最も見える麻織物まで明らかになった。また、上下の差はあるものの藍染めに見えない、見える感でグループ分けをすると、非常に藍色に見えないから絹織物・試料1 (S1)と絹織物・試料3 (S3)、試料4 (S4)、試料5 (S5)、綿織物・試料6 (C1)、試料8 (C3)、試料7 (C2)、絹織物・試料2 (S2)、綿織物・試料9 (C4)と綿織物・試料10 (C5)と麻織物・試料11 (H1)、試料12 (H2)、試料15 (H5)、試料13 (H3)、試料14 (H4)の4つに分類することができた。このことから素材の違う試料は、赤みが強く、彩度の低い深みのある色を藍色に見えると判定する傾向があることがわかった。次に個々の試料ではなく、藍色に見える・見えない感のグループ単位で結果を眺めてみると、一番薄い絹織物の藍色、その他の絹織物の藍色と綿織物の藍色、濃い深みの綿織物の藍色、麻織物の藍色の順で並ぶことがわかった。このことから素材の違いによって見え方が異なることがわかった。ここでは、正規化順位法を用いることによって、絹織物 (S1)と綿織物 (C5)を除く絹織物と綿織物のグループ内で順位変動の可能性があることがわかった。更に麻織物も同様、素材間で順位変動の可能性をみいだした。

これらのことを踏まえると藍色に見える・見えない感は、素材間で藍色の濃さの印象や趣きが異なるため、素材独自の色味を評価する必要がある。このことから素材の違いによって評価するシェッフェの一対比較法を用いる方が適している官能評価法であることがわかった。

4. 結 論

ここでは、正規化順位法を用いて絹、綿、麻織物の藍色に見える試料を明らかにすることを目的とした。

- 1) 非常に藍色に見える1位 H4、2位 H5、3位 H3、4位 H2、5位 H1、6位 C5、7位 C4、8位 S2、9位 C2、10位 C3、11位 C1、12位 S5、13位 S4、14位 S3、15位 S1 の非常に藍色に見えないことがわかった。ここでは、試料 H4 が非常に藍色に見えると感じ、試料 S1 が非常に藍色に見えないと感じられた。
- 2) 試料 S1 と試料 S3 間、試料 C4 と試料 C5 間、試料 C5 と試料 H1 間のみ有意な差があり、順位変動の可能性があることがわかった。
- 3) 藍染めに見えない、見える感でグループ分けをすると、非常に藍色に見えないから絹織物・試料1 (S1) と絹織物・試料3 (S3)、試料4 (S4)、試料5 (S5)、綿織物・試料6 (C1)、試料8 (C3)、試料7 (C2)、絹織物・試料2 (S2)、綿織物・試料9 (C4) と綿織物・試料10 (C5) と麻織物・試料11 (H1)、試料12 (H2)、試料15 (H5)、試料13 (H3)、試料14 (H4) の4つに分類することができた。4グループは、一番薄い絹織物の藍色、その他の絹織物の藍色と綿織物の藍色、濃い深みの綿織物の藍色、麻織物の藍色の順で並ぶことがわかった。
- 4) 藍色は、素材間で藍色の濃さの印象や趣きが異なるため、素材独自の色味を評価するシェッフエの一対比較法を用いる方が適している官能評価法であることがわかった。

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) 徳山孝子：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——、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27号、2016年3月31日
- 3) 徳山孝子：女子大生における藍染めの視覚効果——絹、綿、麻織物の順列組合せを用いて、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28号、2017年3月31日
- 4) 中前光弘：順位法を用いた視覚評価の信頼性について——順序尺度の解析と正規化順位法による尺度構成法——、日本放射線技術学会誌、第56巻、第5号、

2000年5月、pp.725～730

- 5) 日科技連官能検査委員会編：新版 官能検査ハンドブック、日科技連出版社、1973年3月、pp.243～246
- 6) 福田忠彦研究室：増補版 人間工学ガイド——感性を科学する方法——、サイエンティスト社、2009年5月、pp.55

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。

赤色系天然染料による染色絹布の色調

— アルミとスズ媒染布の分光測色に関する検討 —

坂 田 佳 子

1. 緒 言

古来より赤色は太陽を象徴する色であり、また人間の血の色から生命をイメージする神聖な色として使用されてきた。古くからある天然染料の中で赤色を染め出す染材は数が限られ、植物系では蘇芳、茜、紅花、また動物系ではコチニール、ラック、ケルメスが挙げられる。

植物系染料の「蘇芳」(Caesalpinia sappan L)は東南アジアで広く栽培されているマメ科の小高木で色素成分はブラジリンである。心材を染料として用い赤から紫を染め出し、日本では江戸時代に大量に輸入され小袖の染色などに多く利用された。「茜」(アカネ科: Rubiaceae)はアジアに広く分布する多年草で赤色系天然染料の中では最も古く、根を染色に用いて緋色を染め出す。日本茜やインド茜、西洋茜などの種類があり、西洋茜の主色素成分はアリザリン-2-プリムベロシド、インド茜と日本茜はムンジスチン-4-グルコシドとプソイドプルプリン-4-プリムベロシド等と同じであるが成分比が異なることが既に周知され、プルプリンは二次的に生産されると推察されている¹⁾。「紅花」(Carthamus tinctorius L)はエジプト、メソポタミア地方原産の薊に似たキク科の越年草で花卉を染料に用いる。紅花には水溶性の黄色素のサフロール(カルタミン)イエローと、水不溶性の赤色色素カルタミンの2つの色素が含まれている。カルタミンはアルカリに溶解酸性で発色する性質をもつため、これを利用し抽出と染色が行われる。

動物系染料の「コチニール」(Coccus cacti Linne)は中南米に生育するサボテンに付く介殻虫の雌を乾燥させたものを染料として用いる。色素成分はカルミン酸である。中南米では古代から使われ、マヤ文明やアンデス文明の遺跡からコチニールによる染色織物が発掘されている。現代では食品の着色料としても多用されている。「ラック」(Laccifer lacca KERR)は中国南部やインド、ネパールなどに幅広く生息するビルマ合歓木などの高木に寄生する介殻虫科ラック虫が分泌する樹脂状の物質からとれる色素である。日本においては古代に使われていたことがあり、正倉院には「紫鉞」^{しこう}として現存している。色素成分はラッカイン酸でコチニール色素のカルミン酸と構造

が似ている。最後に、「ケルメス」(Kermes licis) は主に地中海沿岸で得られた介殻虫の一種で、コチニール以前に赤色染色に用いられたが、収量が少ないこともあり衰退した。

このように、赤色系染材に含まれる色素は各々異なるため、古来より独自の染色法が用いられ一概に赤色と言っても其々特徴的な赤を染め出す。これまで各染材についての先行研究は数多いが、5種の染材を所定条件のもとで抽出・染色を行い、溶液の吸収スペクトルと染色布の測色を通し赤色を比較した報告は見当たらない。本研究ではケルメスを除く5種の染材を取り上げ、抽出・染色法は文献(2)～(11)を参考に赤色を染め出す条件を設定し、アルミとスズ媒染における染色布のK/S- λ 曲線から赤の色目について検討した。

2. 実 験

2-1. 試料・染材

- ・絹紬9号……(株)田中直染料店
- ・蘇芳、・コチニール、・インド茜……(株)田中直染料店
- ・ラック……(株)山宗実業
- ・紅花……(公財)指月林

2-2. 試 薬

- ・硫酸アルミニウムカリウム ($K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$)、・塩化スズ(II) ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)、・スズ酸ナトリウム三水和物 ($NaSnO_3 \cdot 3H_2O$)
- ・椿灰：(椿の花工房)、・藁灰：((有)ルーツ)

試薬類は、すべて市販品の試薬一級をそのまま使用した。

2-3. 蘇芳の抽出・染色

- ・蘇芳：15g/1.5L (アルミ媒染)、10g/1L (スズ媒染)

【抽出】

所定量の蘇芳と蒸留水をビーカーに入れ蒸発を防ぎながら30分沸騰抽出し、アスピレータで吸引ろ過後に残渣を同条件で再抽出した。



蘇芳

【染色・媒染】

- ① 硫酸アルミ (Al) および塩化スズ (Sn) 1% 溶液を各々 1mol/L NaOH でほぼ pH 4 に調製した (媒染液)。
- ② 抽出液をビーカーに分け入れ、加熱 40℃ で絹布を繰り入れ 10 分攪拌後、染液に 1/10mol 酢酸を加えて pH 3.6~4 に調整し、加温 80℃ で 30 分攪拌した (浴比 1 : 125)。染色後イオン交換水で 2 回水洗した。
- ③ 染色絹布を Al および Sn (上澄) 媒染液中で 40℃、30 分浸漬 (浴比 1 : 17)。その後イオン交換水で 1 回水洗した (後媒染)。なお、先媒染は染色前に絹布を同条件で浸漬した。
- ④ 再染色は、染色布③を染液②に戻し 70~80℃ で 30 分攪拌した。
- ⑤ 再媒染は、染色布④を媒染液③に入れ 15 分浸漬。所定回数の染色媒染を終えたらイオン交換水で 2 回水洗した。染色布はろ紙上で自然乾燥した。

2-4. コチニールの抽出・染色

・コチニール : 3g、6g、10g、30g/3L (アルミ媒染)、
1.5g/500ml (スズ媒染)

【抽出】

所定量のコチニールと蒸留水をビーカーに入れ沸騰 30 分抽出後、アスピレータで吸引ろ過した。なお、3、6、10、30g の場合は蒸留水を 2 等分し再抽出を行った。



コチニール

【染色・媒染】

- ① アルミ (Al) および塩化スズ (Sn) 1% 溶液に、絹布を入れて 40℃、30 分浸漬した。イオン交換水で 1 回水洗、ろ紙上にて水分を除いた (先媒染)。
- ② 抽出液は 1/10mol 酢酸を用いて pH 3.6~4 に調製後、ビーカーに分けて加熱 40℃ で絹布を繰り入れ、80℃、30 分攪拌した。染色布は 2 回水洗、ろ紙上で水分を除いた。
- ③ 染色布を①の媒染液中で 15 分浸漬した (後媒染)。なお、再染色は、染液に戻し 70~80℃、30 分攪拌し、再媒染は元の媒染液中で 15 分浸漬した。所定回数の染色媒染を終えた染色布はイオン交換水で 2 回水洗、ろ紙に挟み自然乾燥した。

2-5. ラックの抽出・染色

- ・ラック（固形物）：6g、15g/2L（アルミ媒染）、1.5g/500ml（スズ媒染）

【抽出】

細粉碎した所定量のラックと蒸留水をビーカーに入れ超音波恒温槽で40℃、30分振とうし、アスピレータで吸引ろ過後、同条件で再抽出を行った。なお、1.5gは沸騰30分抽出後、吸引ろ過した。



ラック

【染色・媒染】

- ① アルミ（Al）および塩化スズ（Sn）1%溶液中でコチニール同様に絹布を浸漬した（先媒染）。
- ② 抽出液は1/10mol酢酸を用いてほぼpH4に調製後、ビーカーに分け入れ、加温40℃で先媒染布を入れ、80℃、30分攪拌した。染色布は2回水洗し、ろ紙上で水分を除いた。
- ③ 後媒染、再染色はコチニールの場合と同様に行った。

2-6. インド茜の抽出・染色

- ・インド茜：100g/5L（アルミ媒染）、17g/1L（スズ媒染）、

【抽出】

粉碎したインド茜と蒸留水をビーカーに入れ、沸騰60分抽出後、吸引ろ過した。なお、100g抽出の場合は蒸留水を3：2に分けて再抽出を行った。



インド茜

【染色・媒染】

- ① 椿灰（100g/1.5L）、藁灰（100g/1.5L）1昼夜静置後の上澄液および1%アルミとスズ溶液を加温40℃で絹布を30分浸漬した。媒染後1回水洗し、ろ紙上で水分を除いた（先媒染）。
- ② 抽出液は1/10mol酢酸を用いてほぼpH4に調製後ビーカーに分け入れ、塩化Ca添加と無添加の染浴を調整した。加温40℃で各先媒染布を入れ90～100℃、30分攪拌した。染色布は水洗2回、ろ紙上で乾燥した。
- ③ 後媒染、再染色はコチニールの場合と同様に行った。

2-7. 紅花の抽出・染色

・紅花（乾燥花）：100g/4L

【抽出】

- i) 紅花を十分浸かる量の水に浸漬し、1日に3回水替えを繰り返し、同作業を2日間行い黄水を取り除いた。
- ii) 水切りした紅花を3回もみ洗い絞った後、1%炭酸カリウム溶液 2L に入れ、常温 60 分攪拌抽出した（1回目抽出）。その後、0.8%クエン酸溶液 2L 中に②の紅花を入れ 10 分攪拌し水切りした。
- iii) 0.6%炭酸カリウム溶液 1L 中に③の紅花を入れ、攪拌 1 時間抽出した（2回目抽出）。その後、0.5%クエン酸溶液 2L 中に④の紅花を入れ、10 分攪拌し水切りした。
- iv) 0.4%炭酸カリウム溶液 1L 中に⑤の紅花を入れ、30 分攪拌抽出し水切りした（3回目抽出）。



紅花

【染色・媒染】

- ① 椿灰液、藁灰液、1%アルミ液を加温 40℃で絹布を 30 分浸漬し、乾燥機で 10 分乾燥後、再度同媒染液で 20 分浸漬した。その後、アルミ媒染は 1 回水洗、椿と藁灰媒染布は 0.3%酢酸液中で 10 分繰り返し、3 回水洗を行い乾燥機で乾燥した。
- ② 3 回の抽出液を合わせて 30%酢酸を加えて pH 6 に調製後、ビーカーに分け各媒染布を個別に入れて加熱 45℃で 30 分攪拌を行った。一旦、絹布を取り出して染浴を pH 6 に再調整し、染浴中に戻して 20 分攪拌した。
- ③ 1%クエン酸溶液中に各染色布を個別に入れて 10 分泳がせた後、水洗 2 回、ろ紙上で乾燥した。

2-8. 測定

- ・抽出液の可視吸収スペクトルの測定は分光光度計（日立製作所 U2010）を使用した。
- ・染色布の測色は分光測色計（日本電色 SD3000 および NF333）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. 蘇芳抽出液の吸収スペクトルと染色布の K/S-λ 曲線

蘇芳チップを抽出後、pH 3.6~4 に調製し種々の条件で染色を行った。まず、図 1 に抽出液の可視吸収スペクトルと色素ブラジリンの構造を示す。吸収ピーク波長はほぼ 450nm に認められ黄橙を呈した。図 2(a) には抽出液 (15g/1.5L) を用いた無媒染と染色 + 繰返しアルミ媒染および塩化スズ先媒染と染色 + 繰返し媒染の K/S-λ 曲線を示す。通常、蘇芳は後媒染で染色を行うが、本実験では後媒染 1 回のみは表面濃度が低く淡赤色のため図中に加え、その後には再染色・媒染 1 回と、さらにその工程 2 回を図中に示した。また、先媒染のみの色目については

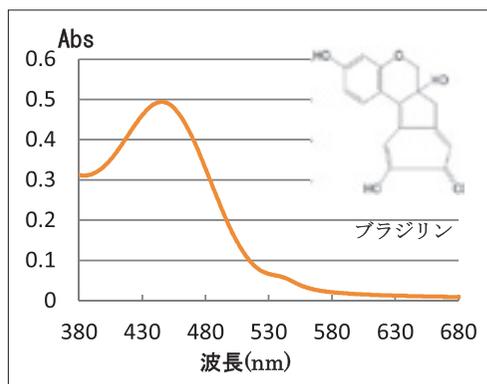


図 1 蘇芳抽出液の可視吸収スペクトル (×10)
抽出：15g/1.5L, pH 5

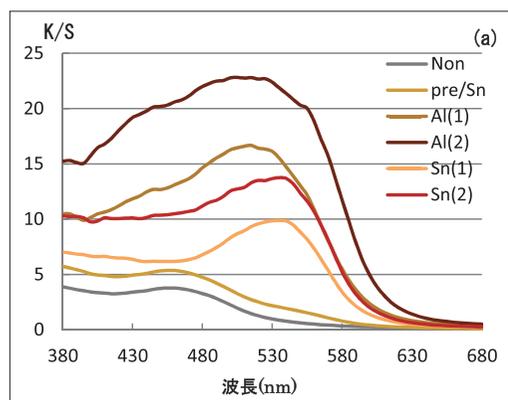


図 2(a) 蘇芳染色布の K/S-λ 曲線
抽出：15g/1.5L ($Al_2(SO)_4$), 媒染：10g/1.0L ($SnCl_2$ 媒染)
Al, Sn(1)：染色 + 繰返しアルミ or 塩化スズ媒染 / 2 回
Al, Sn(2)：染色 + 繰返しアルミ or 塩化スズ媒染 / 3 回
pre/Sn：Sn 先媒染, Non：無媒染

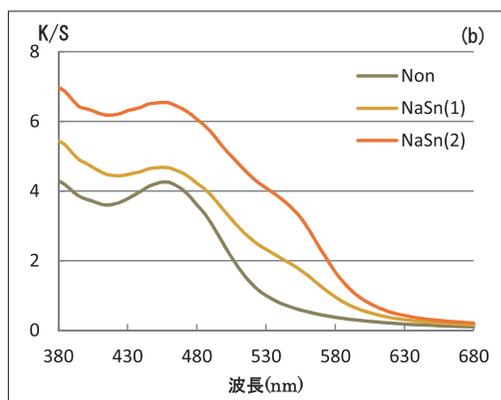


図 2(b) 蘇芳染色布の K/S-λ 曲線
抽出：15g/1.5L (Na_2SnO_3 媒染)
NaSn(1)：染色 + 繰返しスズ酸 Na 媒染 / 2 回
NaSn(2)：染色 + 繰返しスズ酸 Na 媒染 / 3 回,
Non：無媒染

スズを用いて確認を行った。

図 2(a) の無媒染は、蘇芳溶液の可視吸収スペクトル曲線のピーク波長に近い 455nm にピークをもち、曲線の K/S 値は最も低く淡黄橙を呈した。この曲線は図中のアルミヤスズ曲線のピーク波長に比べ短波長側にあり波形が異なることから、これは金属とは未結合の色目と推察できる。また、無媒染とスズ先媒染は相似波形を示すため、スズ吸着後の絹布の染色は色素ブラジリンとの結合は困難なことが窺え、先媒染では赤の発色には適していないことを示している。アルミ曲線は媒染によりピーク波長は 510nm まで長波長シフトすると同時に K/S 値も増大し赤味が強く表れるが、波長 510nm より短波長側の吸収も高いため色目は深い赤褐色を呈した。一方、スズ媒染のピーク波長は、アルミよりもさらに長波長側の 540nm にシフトし鮮明な赤に発色し、アルミ同様に染色・媒染の繰返し回数が多いほど表面濃度の増加が認められた。なお、スズよりもアルミ曲線の K/S 値は高く表れ、スズはアルミよりも錯体形成が少ないことが推察できるが、この考察については後述する。

ここで、媒染金属のスズについて、実験当初はスズ酸ナトリウムを用いて媒染を行ったところ、色目は無媒染とほぼ変わらず淡黄橙となった。その結果を図 2(b) の K/S- λ 曲線に示す。赤に発色しない理由として、スズ酸ナトリウム溶液は pH 11~12 の強アルカリ性で、溶液中において Sn イオン (Sn^{2+}) には水酸化物イオン (OH^-) 4 個が配位しヒドロキシ錯体となるため、色素との結合が困難なことが考えられる。それに対し、塩化スズ (二水和物) 溶液は酸性で、Sn イオンは比較的安定に色素とのキレート結合が可能なることから鮮明な赤色を染め出すことが窺える。

3-2. コチニール抽出液の吸収スペクトルと染色布の K/S- λ 曲線

図 3 に pH 4 に調製したコチニール抽出液の可視吸収スペクトルと色素カルミン酸の構造を示す。曲線には 490nm の吸収ピークと 530nm に弱いショルダーが認められ、この波形は試薬カルミン酸の吸収スペクトル¹²⁾ とほぼ一致し、比較的鮮やかな赤を示した。コチニール染色は、通常アルミ先媒染で行うが、本実験では条件として色素濃度およびスズ媒染による色目、また後媒染の影響について検討した。

まず、抽出量を 3、6、10、30g と変えたアルミ先媒染布の K/S- λ 曲線を図 4(a) に示す。4 曲線は 530nm 付近に主吸収ピークをもつややブロードな波形を示し、アルミ媒染により図 3 の吸収スペクトル曲線のピーク波長 (490nm) よりも長波長シフトし赤味が強く表れている。図中の 4 曲線は抽出量が大きく異なるものの K/S 値に大差は認められないが、抽出量の増加に従い短波長側 (430~530nm) では K/S 値が

増加するのに対し、580nm以上の長波長側ではその順序は逆転している。これは絹布表面の色素吸着状態による赤の色目変化を示し、同様の現象が染色時の媒染・染色の繰返しにおいても、黄から青味に変わる赤の色目変化として表れた。これらの現象は、色素と金属の結合が1:1から1:2に変化したことによるもの、すなわち絹布上での色素の会合状態による影響と推測できる。

続いて、図4(b)には無媒染と塩化スズ先媒染と後媒染および対照として図4(a)のアルミ(3g、6g)のK/S-λ曲線を示す。図中の無媒染と後媒染はいずれもK/S値は低く淡色であるが、スズ曲線はアルミ曲線と波形は似ているが、全体に短波長シフトし490nmに吸収ピーク波長をもつやや歪な波形を示した。このようにコチニールも蘇芳同様アルミと塩化スズの波形には変化が表れ、スズの色目はアルミよりもK/S値はやや低いが黄味の鮮明な赤を呈する。ただ、スズ後媒染(Post/Sn)は

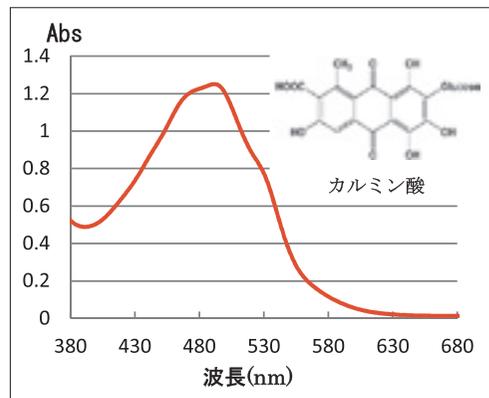


図3 コチニール抽出液の可視吸収スペクトル (×10)
抽出：6g/1.5L, pH 4 調製

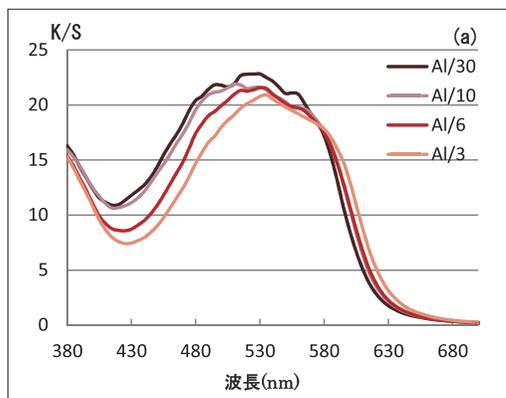


図4(a) コチニール染色布のK/S-λ曲線
染色：90℃, 60分, pH 4
Al/3：抽出3g, Al/6：抽出6g
Al/10：抽出10g
Al/30：抽出30g

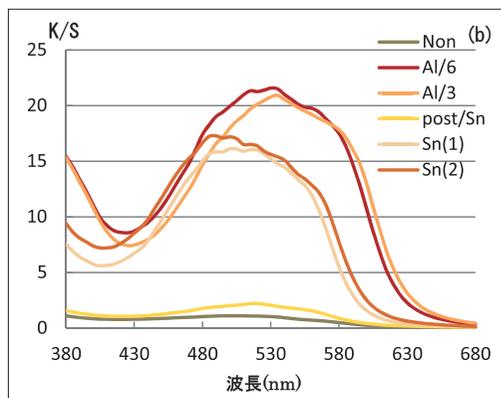


図4(b) コチニール染色布のK/S-λ曲線
染色：30g/3L, 90℃, 60分, pH 4
Sn(1)：染色+繰返しスズ媒染2回
Sn(2)：染色+繰返しスズ媒染3回
Al/3：抽出3g, Al/6：抽出6g
post/Sn：スズ後媒染, Non：無媒染

520nm に吸収ピークが表れるも無媒染同様に淡色で、コチニール染色は先媒染が適していることがわかる。また、同じスズでもスズ酸ナトリウムでは発色しないことを確認しており、調製直後の塩化スズで媒染すると色素カルミン酸とのキレート結合が可能なことが示されたが、塩化スズにおいても溶液の分解が容易で不安定なため保存後の使用や以前の先媒染布の使用は赤発色が困難なことを付け加える。

3-3. ラック抽出液の吸収スペクトルと染色布の K/S-λ 曲線

図 5 に pH 4 調製のラック抽出液の可視吸収スペクトルと色素ラッカイン酸の構造を示す。図 3 のコチニール抽出液の可視吸収スペクトルとは抽出条件が異なるため Abs 値は低いだが、色素ラッカイン酸はコチニール色素カルミン酸と類似構造をもつため同波形の曲線を示し吸収ピーク波長 (490nm) もほぼ一致している。

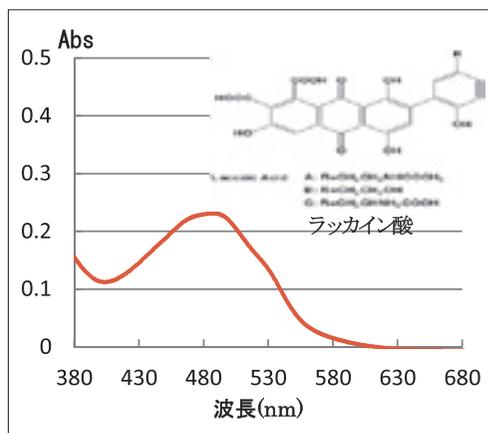


図 5 ラック抽出液の可視吸収スペクトル (×10)
抽出：15g/2.0L, pH 4 調製

図 6(a) は 2 種の抽出量 (6、15g) におけるアルミ媒染の K/S-λ 曲線である。図中の 4 曲線とも主ピーク波長 (530nm) と第 2 ピーク (390nm) およびショルダーピーク (585nm) が明瞭に表れる赤紫を呈し、この波形は図 4(b) のコチニール曲線 (A1/3) と似ている。図 6(a) から明らかなように、抽出量は 6g よりも 15g が、染色・媒染回数でも回数の多い方が K/S 値は増加するが、その差は大きなものではなく抽出 6g でも媒染を重ねれば表面濃度はある程度高くなることが窺える。同時に、ラックは色素濃度を上げててもコチニールのような色目の変化は表れなかった。

続いて、図 6(b) に無媒染、アルミと塩化スズ先媒染の K/S-λ 曲線を示す。なお、塩化スズ溶液は染色直前に調製し媒染に用いた。図中のアルミとスズ曲線は明らかに波形に変化が認められ、アルミのピーク波長 530nm に比べてスズのそれはやや短波長シフトするも、ピーク波形はシャープで鮮明な赤を呈した。また、繰返し媒染では K/S 値は増加するが波形にほとんど影響せず、赤色の濃淡差はあるが色相に変化は認められない。すなわちラック染色においてアルミ媒染は青味の赤紫、スズ媒染は鮮

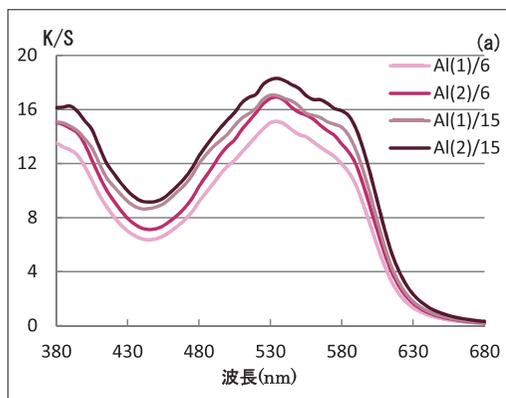


図 6(a) ラック染色布の K/S- λ 曲線
 染色：1.5g/500ml, 90°C, 60 分, pH 4
 Al(1)/6 or 15：抽出 6 or 15g, 染色 + 繰返し媒染 2 回
 Al(2)/6 or 15：抽出 6 or 15g, 染色 + 繰返し媒染 3 回

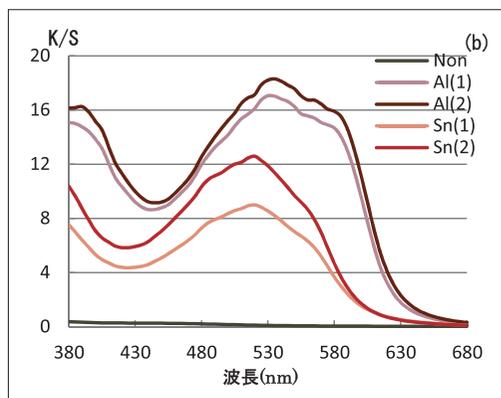


図 6(b) ラック染色布の K/S- λ 曲線
 染色：1.5g/500ml, 90°C, 60 分, pH 4
 Sn(1)：染色 + 繰返しスズ媒染 2 回
 Sn(2)：染色 + 繰返しスズ媒染 3 回
 Non：無媒染, Al(1) or (2)：抽出 15g, 染色 + 繰返し Al 媒染 2 or 3 回

明な赤に発色し、これは構造が類似しているコチニールと同様の傾向となった。

3-4. インド茜抽出液の吸収スペクトルと染色布の K/S- λ 曲線

茜は種類が多く色素成分やその含有比も異なる。本実験では日本茜と同じ色素成分を含むインド茜を用い媒染剤にアルミとスズ、および天然の椿灰、藁灰について検討を行った。図 7 に pH 4 に調製したインド茜抽出液の可視吸収スペクトルと 3 つの含有色素の構造を示す。吸収スペクトルは 430nm にピーク波長が認められるブロードな曲線で鈍い黄橙を呈する。以前、著者ら¹⁾ はインド茜の 3 つの色素成分プルプリン、プソイドプルプリン、ムンジスチンをカラムクロマトグラフィーで単離しトルエン中の可視吸収スペクトルを測定した。そのデータを参考にすると、本実験の抽出液曲線は黄色素のムンジスチンの波形と相似し、他の色素は含まれても僅かな量であると考えられる。それは、色素の溶解度の差によるもので、ムンジスチンは水に対する溶解度が大きく優先的に抽出されるが、プルプリンやプソイドプルプリンは溶解度が小さいため徐々に抽出されることが影響している。

図 8 は染浴中の塩化カルシウム存在下における各媒染剤の色目並びにスズ媒染における染浴中のカルシウム有無の影響について得られた K/S- λ 曲線である。図中の椿灰とアルミは類似波形を示し、アルミは椿灰に比べ長波長側に僅かに吸収増が認めら

れるも2曲線はほぼ480nmの吸収ピークと540nmに弱いショルダーをもつブロードな曲線で鈍い赤橙を呈した。それに比べ藁灰は先の2曲線と波形は似ているが、ショルダーが消え500nmより長波長側の吸収が低下している。一方、スズ媒染の波形は明瞭な2つの吸収ピーク (λ_1 : 550nm、 λ_2 : 500nm) が認められアルミのそれとは明らかに異なる。スズ曲線の2つのピークは無媒染のピーク波長とほぼ変わらないが、K/S値は高く染色布は視覚的にもアルミ媒染に比べ鮮明な赤橙を呈した。また、染浴のカルシウムの有無について、Sn(1)、(2)の2曲線は波形が同じで色目はほぼ変わらないがCa添加により表面濃度は深くなった。Caは繊維上での色素-Snイオン錯体とイオン結合し複塩を形成することで、繊維上の色素吸着に効果的に作用することが窺える。これは、古来、アリザリンを用いた綿布のトルコ赤染色に利用されたメカニズムと同様に考えられる¹³⁾。

今回の染色条件では、インド茜は天然の椿灰とアルミ媒染は鈍い赤橙を、天然の藁灰は黄味帯びるも近い色目となり、これは椿灰の含有金属のAlイオンが藁灰より多く含まれている¹⁴⁾ ことと、灰汁pHの影響(藁灰:pH 9.5 < 椿灰:pH 12.5)によるところが大きいと考えられる。一方、スズ媒染の特徴的な波形は明らかにアルミと異なり鮮明な赤橙を呈し、染浴中のカルシウム添加は色素-Sn錯体と複塩を形成させ色目をより深くすることに有効なことを確認した。

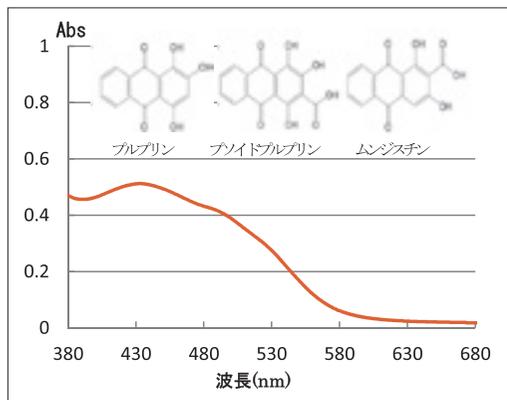


図7 インド茜抽出液の可視吸収スペクトル (×10)
抽出: 100g/5L, pH 4 調製

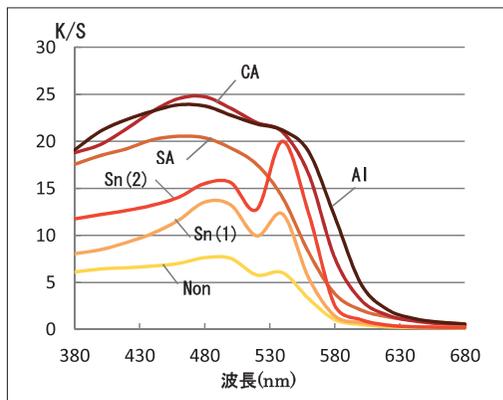


図8 インド茜染色布のK/S-λ曲線
染色: 100g/5L, 90°C, 30分, pH 4
Al: アルミ, CA: 椿灰, SA: 藁灰, Non: 無媒染
Sn(1): 染色 + 繰返し媒染3回
Sn(2): 染色 + 繰返し媒染3回 + Ca

3-5. 紅花抽出液の吸収スペクトルと染色布の K/S- λ 曲線

紅花の染色では水溶性の黄色素（カルタミンイエロー）がどのていど除けるかで赤の色目に影響を与える。本実験では、1日に3回の水替えを2日間行い抽出に用いた。図9に pH 6 調製の紅花抽出液の可視吸収スペクトルと赤色素カルタミンの構造を示す。スペクトル曲線の吸収ピークは赤味を示す 520nm よりも短波長側の 400nm 付近の吸光度が高く表れ、黄色素が残存していることがわかる。

図10に媒染剤に天然の椿灰と藁灰、そしてアルミを用いた先媒染布の K/S- λ 曲線を示す。図中の3曲線は相似形を示し、530nm にシャープなピーク波長と短波長側の 380nm に吸収をもつ曲線で、桃花色を呈した。また、3つの曲線のピーク波長（530nm）の K/S 値はアルミ<藁灰<椿灰の順に増加するがその差は僅かではほぼ同じ色相を示し、媒染剤の種類は色目にほとんど影響しないことが窺える。なお、今回の紅花染色ではスズ媒染は省略したが、盛¹⁵⁾によると主波長は長波長側の 585~625nm に表れ鮮やかな紅に発色すると記されており、この詳細は今後の検討に委ねる。

紅花は多量に使用し染め重ねないと深い紅色を得るのが難しく、本実験では絹布に対し3倍量の紅花を使用した。図10の3曲線とも前述3-1~3-4の染色布に比べて K/S 値は低く淡色である。しかし、530nm に明瞭なピークが表れ、これは文献¹⁶⁾の紅花染色布から DMSO 抽出した吸収スペクトルのピーク波長とほぼ一致し、ピーク波長 530nm は色素カルタミンとアルミ錯体の吸収と考えられる。

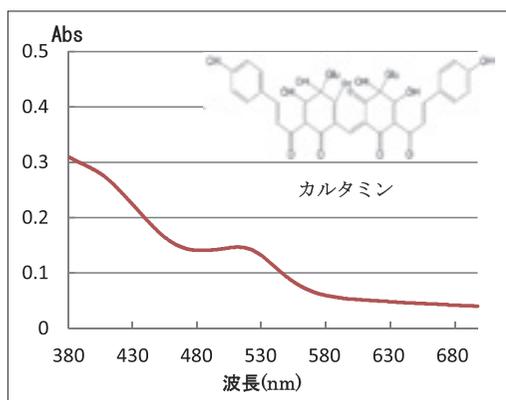


図9 紅花抽出液の可視吸収スペクトル（ $\times 10$ ）
抽出：100g/4L, pH 6 調製

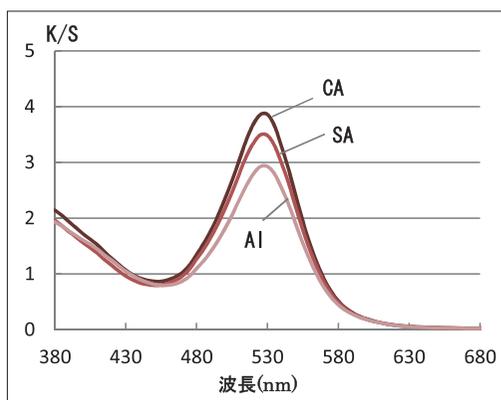


図10 紅花染色媒染布の K/S- λ 曲線
染色：100g/4L 45 $^{\circ}$ C, pH 6
Al：アルミ, CA：椿灰, SA：藁灰

4. まとめ

5種の染材を用いた赤色染色布は其々の染料、また媒染剤により色目が異なった。そこで、各染材ごとに目視により赤色とみなしたK/S曲線をアルミとスズ媒染に分けて図11と12に示した。まず、図11のアルミ媒染は、K/S値は最も低いのが530nmにシャープな波形を示す紅花以外は何れもブロードな曲線となり、色素以外の不純物の影響が推測できる。その中で、コチニールとラックは吸収が長波長側に僅かに膨らみやや青味に偏るが、ラックの方がより鮮明な赤を示す。また、蘇芳とインド茜は短波長側の吸収が高く鈍い赤橙を示すが、蘇芳の方が赤味は強い。次に、図12のスズ媒染の4曲線は、アルミと同様にコチニールとラックの波形は似ているが黄味の吸収が高いコチニールよりもラックの方がより鮮明である。蘇芳はラックよりもピーク波長は僅かに長波側にあり深い赤を、インド茜は他の曲線とは異なり2ヶのピークをもつ特徴的な波形の赤橙を示す。

以上のように、5種の染材を用いた染色布の赤色はK/S曲線の波形を通して各染材の色目の特徴が明らかになった。本実験で使用の天然染料は、一般的にアルミ媒染で赤色を染め出すことが多いが、アルミでは深くやや鈍い赤になるのに対し、スズ媒染ではアルミよりも色目は浅くなるが澄んだ赤が得られることを確認した。なお、アルミとスズの色目の差について以下の考察を行った。

5種の染料は其々構造は異なるが、いずれもキノン構造のカルボニル基(=O)と隣り合う水酸基(-OH)、またはカルボン酸(-COOH)と水酸基の間に金属が配位

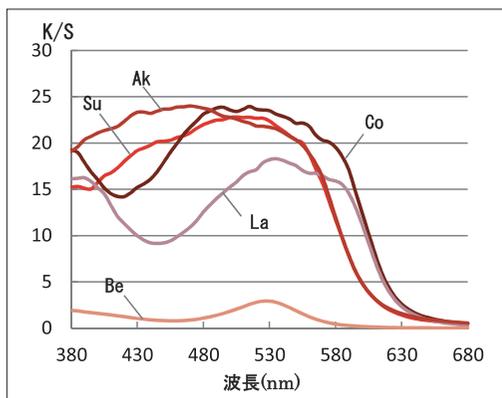


図11 アルミ媒染染色布のK/S-λ曲線
Su：蘇芳，Co：コチニール，La：ラック，
Be：紅花，Ak：インド茜

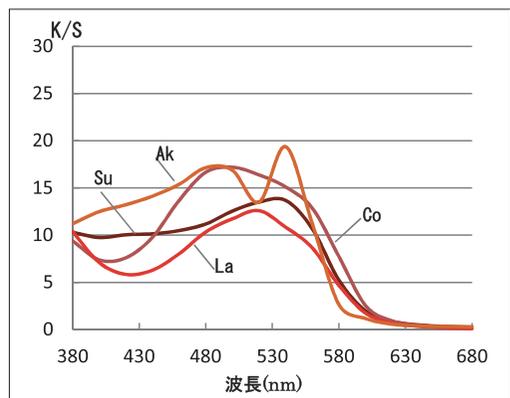


図12 スズ媒染染色布のK/S-λ曲線
Su：蘇芳，Co：コチニール，La：ラック，
Ak：インド茜

し錯体を形成する可能性をもつ。その錯体の色は金属イオンの種類、イオンの価数、配位子の種類、錯体の構造により色が異なると言われている¹⁷⁾。すなわち染色布の目視色は金属と色素の錯体色であり、アルミは3価で配位数6、スズは2価で配位数4をもつことから、両者の錯体構造が異なり光の吸収波長が変化することが色目の変わる第一要因と考えられる。また、酸性の強い金属ほどプロトンに対する競争力が強く安定な錯体を形成しやすく、正の荷電数が大きくイオン半径の小さな金属イオンほど強い酸となるため、アルミなど3価の金属イオンはプロトンに対する競争力が強いが、それに対しスズなど2価の金属イオンは弱いことが知られ¹⁸⁾、このような金属の性質からアルミとスズでは錯体の形成量が異なることも色目に影響していると推測できる。

本研究は赤色系天然染料を用いた染色布の色目の違いに注目し、従来の文献等に記述されている曖昧になりがちな色目を、実験条件を決めて得られた染色布を分光測色しK/S- λ 曲線で表し、各染材の赤色の特徴をより明確にした。

謝 辞

最後に、本研究にご協力いただきました京都女子大学家政学部 秋元千緒里、小杉真梨、平田奈々（H28年度卒業）に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 坂田佳子・片山明：日蚕雑，65（1），39-44（1996）
- 2) 山崎青樹：『草木染の事典』pp.118-119，148-149，268-269，東京堂出版（1981）
- 3) 山崎青樹：『草木染 染色歳時記』pp.12-15，20-21，28-29，44-45，美術出版社（1998）
- 4) 山崎青樹：『新装版 草木染染料植物 図鑑1』pp.116-117，130-131，190-191，美術出版社（2012）
- 5) 吉岡常雄：『工程写真によるやさしい植物染料入門』pp.130-131，134-135，138-139，紫紅社，（1982）
- 6) 吉岡常雄：『天然染料の研究』pp.89-94，160-172，(株)光村推古書院（1974）
- 7) 山崎青樹：『染織と生活』第1巻・第2号，pp.40-42，染織と生活社（1973）
- 8) 後藤捷一：『染織と生活』第1巻・第2号，pp.46-49，染織と生活社（1973）
- 9) 高橋裕博：『月刊染織 α 』1月号，pp.20-23，染織と生活社（2006）
- 10) 鈴木孝男：『染織 α 』3月号，pp.2-10，染織と生活社（1983）
- 11) 高橋誠一郎：『染織と生活』第1巻・第2号，pp.73-78，染織と生活社（1973）

- 12) 坂田佳子・長嶋直子・片山明：日蚕雑, 67 (2), 119 (1998)
- 13) 麓 泉：『葆光』 Vol. 25, 覚誉会繊維染色研究所, pp. 17-27 (2014)
- 14) 坂田佳子：『葆光』 Vol. 25, 覚誉会繊維染色研究所, p. 55 (2014)
- 15) 盛 玲子：家政誌, Vol. 27, No. 4, pp. 309-312 (1976)
- 16) 木村光男：『伝統工芸染色技法の解説』, pp. 42-46, (株)色染社 (1990)
- 17) <http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/sakutai/guide/9.htm>
- 18) 坂田佳子・片山明：『染色工業』 Vol. 39, No. 12, pp 624-634, (株)色染社 (1991)

昆虫染料（ラックとコチニール）による絹布 および羊毛布の赤色系染色

麓 泉

1. はじめに

ラック色素は、東南アジアやインド各地に広く分布する高木や灌木類に寄生するカイガラムシのラック虫から得られ、筆者はかつて、そのラック色素を用い、明礬先媒染法によって野蚕絹布を赤みの紫色に染め、その色がブータン国男性の儀礼用ショールであるカムニの染色に用いられた伝統色であると同定して、葆光27号で報告している¹⁾。

一方、ラック色素で赤色系の色を染色するには、現地を調査した研究者によると、多くの場合、手近な植物性副材料を染浴に添加しながら試行錯誤的な技法によって臙脂色などに染めているようである²⁾。

コチニールは、中南米に自生、ないしは植生されている団扇型サボテンに寄生するカイガラムシで、その色素はスズ塩を用いた媒染で美しい赤色を染めるが、ラックの場合と同様に、原住民の手によると、手近な植物性副材料を添加することで濃い赤色が染められている。

そのように、ラックとコチニールは双方の産地において身近な植物性副材料と共に染色に用いられており、総じてタンニン類が媒染に一役を演じているものとみなされる。しかし、それらの成分による赤色発色は、どのような機構に基づくものであるかについては明らかでなかった。本報の実験によると、それらの副材料には、タンニンのほかに微量のアルミニウムイオンも含まれていることが確認されている。

本報の研究は、ラックおよびコチニールについて、生産現地で行われている原始的な染色技法に基づいて、絹布および羊毛布の赤色系染色を再現し、その染色機構を模索することを目的としたが、絹布に対する染色実験は、東洋の野蚕絹に多く用いられているラックに重点を置き、羊毛布に対する染色実験は、中南米の獣毛に多く用いられてきたコチニールに重点を置いた。

それらの赤色系染色に係わるタンニンとアルミニウムイオンの複合的な作用に関する考察を行ったので、染色実験の結果と共に報告する。

2. 色素素材

ラックは、ブータン、東インド、タイなど、東南アジア各地に自生するイヌナツメ（クロウメモドキ科）、ビルマ合歓（マメ科）など、数種類の木の樹皮に寄生するカイガラムシであって、その地方の山岳民族によって養殖も行われている¹⁾。この虫のメスは樹脂状物質を分泌し、分泌物と共に集団で樹皮上に固着営巣している。その樹脂状組織を枝から剥ぎ取り、乾燥硬化して適当に破碎したものが正倉院の宝物に「紫鉈」の名で保存されているから、見た目には鉈物としての認識があったのであろう。当時の紫鉈は薬用にされたようであるが、色素を綿にしみ混ませた「臙脂綿」と称するものは江戸時代に中国から輸入され、赤絵具や赤染めに利用されたという記録が残っているので、本邦における赤色色素としてのラックの利用は、次に記載するコチニールよりは、かなり古い時期であったと推定される。

コチニールについては、染料植物譜（後藤捷一・山川隆平編、1937）に詳細な記述があるが、本邦に現物が導入されて本格的な利用研究が始められたのは近代であり、大阪の輸入業者がサンプルを持参して筆者の研究室を訪れ、綿布への染色試験を依頼してきたのは1965年頃であった。筆者はとりあえずスズ塩による媒染で濃い緋赤色に染め、要望に応じた記憶がある。

しかし、コチニールの産地では、古代インカ帝国の時代から既に儀礼装束を染めていた実績があり、「アンデスの染織と工芸展（1986年、西宮市）」に出展された幼児ミイラの衣装からは、赤い粉が床に落ちているのを目撃して驚愕した思い出がある。つまり、衣装基質である獣毛繊維が朽ちて粉状になり、落ちているのであるが、それを染めたコチニール色素は、三千年を越える時代を経てもなお、その色を失っていないのであった。

3. 色素の組成

コチニール、ラックの双方ともにアントラキノン系色素である。

コチニールの主要色素はカルミン酸（図1）で、アルミニウムイオンとのキレートモデルであるカーマインは図2で示される。

一方、ラックの主要色素はラッカイン酸と称せられているが、AからDまでの4種類の型があるとされ、図3にA型を、図4にD型を示した。ただし、図1～図4は、いずれもインターネット上の出典であって、諸説があるが、本報は化学構造式の究明が目的ではないので詳細については省略する。

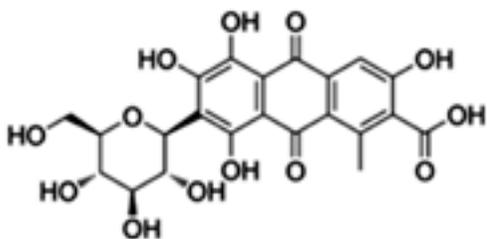


図1 カルミン酸

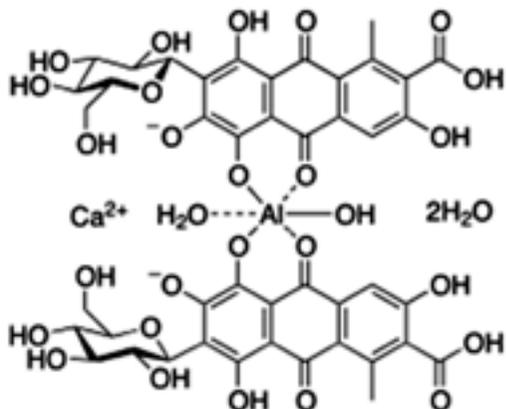


図2 カーマイン (カルミン酸のアルミキレート)

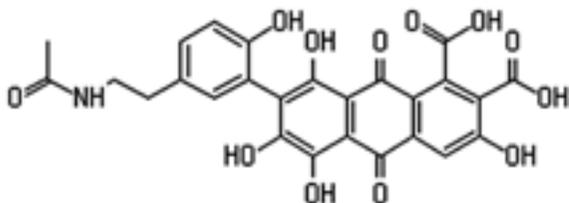


図3 ラッカイン酸 A

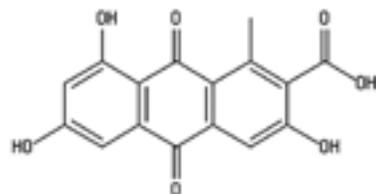


図4 ラッカイン酸 D

4. 染色助剤 (媒染剤)

- (1) タンニン酸：試薬品を使用。
- (2) ミロバラン：粉状 (北川美穂博士提供)。東南アジアに自生するシクシン科の喬木の実で、多量のタンニンを含む代表的な天然タンニン材である。

タンニン (タンニン酸) には種々あって、ミロバランが含むタンニンの化学構造を明らかにするには至らなかったが、タンニンは総じてタンパク質に吸着する性質があり、絹布にもよく吸着して鉄塩による黒染に用いられている。

たとえば、図5のタンニン酸は、分子量 1701 というポリマーであるにも

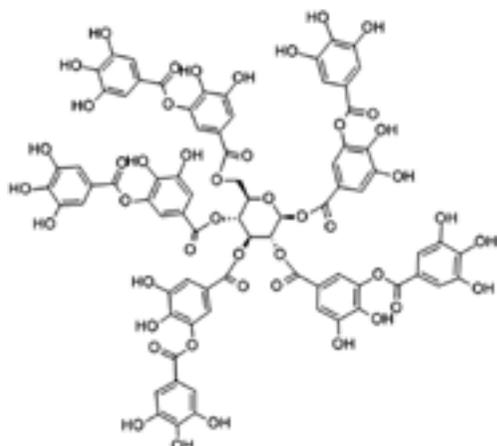


図5 タンニン酸 (Chemical Book より)

かわらず、水酸基 OH の数が多いために、20℃における水溶解度は、230g/Lにも達する。

- (3) 明礬：試薬品を使用。
- (4) スズ酸ナトリウム：試薬品を使用。
- (5) ゼム (Zim) の葉：ブータン産ハイノキ科喬木の乾燥葉（北川美穂博士、久保淳子氏提供）。
- (6) ハイノキの葉：

本邦の天然染料による赤色染めは、おおかた茜と紅花が使われてきて、コチニールとラクは舶来品であるために研究の歴史が浅い。しかし、中南米と、東南アジアのそれぞれの地域では、赤染に早くから昆虫色素が使われてきた。両地域は、現代以前においては互いに交流のなかった地域同士であり、自然との生活をめぐって、奇しくも似たような媒染剤を使ってきたと言えるであろう。特にハイノキ科の葉が使われてきたことを本報の実験では注目し、技法の再現を試みたのであるが、ハイノキの葉にはアルミニウムイオンと少量のタンニンが含まれていたもので、その葉が持っている、決して多くないタンニン成分が各地で巧みに利用されていたのである。本邦においても、伝統的な草木染めにハイノキ科の葉が利用されてはいるが、紫根染めの場合などのように、灰になったものが使われていて、タンニンは焼失し、アルミニウムなどの金属イオンのみが媒染に利用されているから、その点が海外での技法との大きな差異となっている。

したがって、本報の研究ではハイノキの葉を焼かずにそのまま煮煎し、タンニン成分を溶かし出した状態でアルミニウムイオンと共に媒染に用い、昆虫染料の産地で行われてきた染色技法を再現した。そのような場合は、アニオン性のタンニンと、カチオン性のアルミニウムイオン、そして昆虫色素との三者間の微妙な相互作用について考えることになる。

実験に使用したハイノキの葉は、環境カウンセラーの神垣健司氏（ひろしま自然の会、会長）から、5月と10月に呉市・灰の峰で採葉された生葉をいただいた。そのまま使用するよりも、水分の不均一を防ぐために乾燥し、手揉みで細かくして使用した。その乾燥葉を水で煮沸した浸出溶液の吸収スペクトルを図6に示した。

図6における280nmの吸収は、試薬品のタンニン酸や、茶タンニンによる吸収とよく一致する。319.5nmの吸収は葉に含まれたフラボン系化合物であろうと推察される。

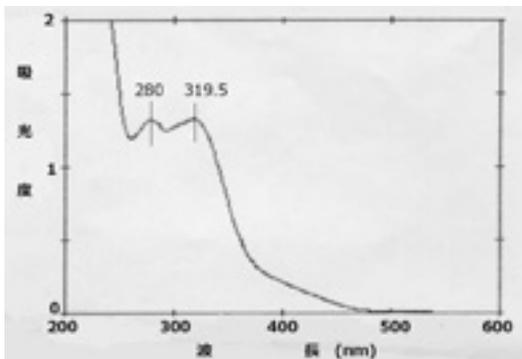
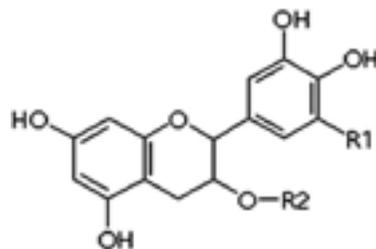


図6 ハイノキの葉の熱湯浸出液の吸収スペクトル



茶タンニン（カテキン型）

アルミニウムの含有量については、ドイツ・メルク社製の Aluminium Test Strips を用いて半定量分析を行ったところ、ハイノキ（5月葉）の乾燥葉 1g の水浸出液中に、約 2mg のアルミニウムイオンが含有されていることがわかった。

- (7) 椿の葉：名古屋市名東区内のヤブツバキの葉を採取し、乾燥してミルサーで粉碎して使用した。椿の葉にはアルミニウム成分が含まれていることが周知されているが、生葉には当然ながらタンニン成分も含まれる。

5. 染色実験

5.1 絹布の染色実験

実験用絹布には、着尺用反物（一越）を 1g の大きさに切り取って使用した。

5.1.1 ラックによる絹布の染色

(1) ラック色素の抽出

染材に用いたラックは、ブータン東部の Chaskhar 村にて 2016 年に採取され、スティック状のものが少々砕かれて鉍物状の紫鉍となったもので、北川美穂博士（京府大・植物分子生物学研、客員研究員）からいただいた。

このラック 6g をミルサーで顆粒状に砕き、目の粗いポリエステル繊維のネットに包んで容量 300ml のビーカー内に入れ、少量の熱湯を注いで揺らしながら色素を抽出した。抽出した液は別容器に移し、新しい熱湯を先回の半量程度注いでラックから残留色素を抽出して、先の抽出液に加えた。さらに、もう一度、再抽出を繰り返し、色素がほとんど出なくなったことを確かめてから、合計三回の抽出液を合し、全量を

200ml とした。

(2) ラック色素による絹布の染色実験

前項のラック抽出液 200ml に湯洗い済みの絹布（一越）1g を被染布に用いた（したがって染材のラックは、絹布に対して 6 倍量を用いたことになる）。

染色は 50℃ 付近から開始して、80～90℃ に達してから 30 分間染色し、その後、室温まで放冷し、水洗して風乾した。

染浴、または被染布の条件を変えて次の①～⑭の実験を行い、それぞれの結果について染布の色を比較検討した。

- ① 染浴にゼムの葉 0.2g (20% owf) を添加して染めた。
- ② 前記①の残浴にタンニン酸 0.5g (50% owf)、明礬 0.1g (10% owf) を添加して染浴とした。
- ③ 前記①の残浴を染浴とし、明礬媒染済み絹布を被染布とした。
- ④ スズ媒染済み (20% owf のスズ酸ナトリウム水溶液に 5 時間浸漬して水洗) の絹布を被染布とし、①と同じ染色液を pH 4 に調整して染めた。
- ⑤ スズ媒染済みの絹布 (前項と同じ) を染めた。pH 未調整。
- ⑥ 染浴に椿葉の粉末 1g (100% owf) と椿葉の灰 0.1g (10% owf)、明礬 0.1g (10% owf) を添加し、酢酸で pH 5 に調整。
- ⑦ 染浴に椿葉の粉末 1g (100% owf) を添加し、クエン酸で pH 4 に調整した。
- ⑧ 前記⑦の残浴に、さらに椿葉粉末 0.5g (50% owf) を添加し、クエン酸で pH 4 に再調整。
- ⑨ 染浴にゼムの葉 0.5g (50% owf) を添加し、クエン酸で pH 4 に調整。
- ⑩ 染浴に椿葉の粉末 1g (100% owf) と、明礬 0.1g (10% owf) を添加。
- ⑪ 染浴にハイノキの 5 月葉 1g (100% owf) と、明礬 0.1g (10% owf) を添加。
- ⑫ 染浴にミロバラン 0.2g (20% owf) と、明礬 0.1g (10% owf) を添加した。
- ⑬ 染色温度に達して 5 分後にミロバラン 0.3g (30% owf) を添加し、その 10 分後に明礬 0.02g (2% owf) を添加した。明礬はその後も続いて 5 分置きに 0.02g (2% owf) を二回 (合計 6% owf) 添加した。
- ⑭ 染色温度に達して 15 分後にハイノキの 5 月葉 1.5g (150% owf) を添加して pH 4 とし、その 15 分後には、さらに同じハイノキの葉 0.5g (50% owf) を添加して 10 分間染めた。

5.1.2 コチニールによる絹布の染色

(1) コチニール色素の抽出

染材のコチニールは、(株)田中直染料店からメキシコ産と思われるものを購入した。

1回の実験につき、2gのコチニールを200mlの水にて30分間沸騰し、濾過した抽出液でラック染色の場合と同様に1gの絹布を染めた。

(2) コチニール色素による絹布の染色実験

ラックによる染色と比較するため、前項⑭の実験番号と同じ方法で染めた。

⑮ コチニール抽出液で50℃付近から染めはじめて、80~90℃に達してから15分後にハイノキ5月葉1.5g(150% owf)を加えてpH4とし、さらに15分後、同じハイノキの葉0.5g(50% owf)を加えて10分間染めた。

5.2 絹布の染色実験結果

写真1に、各実験染布の表面色を掲載した。

写真1の各染布の写真を目視で比較すると、濃赤色系の範疇に入る色としては、②③⑩⑫⑬⑭⑮の色を挙げることができよう。これらを染めた特徴的な条件としては、タンニン成分を添加していたことであって、まず、染浴にタンニン成分を加え、その後少量のアルミ成分を加えるか、もしくは、両者を含んでいる物質を添加していたことである。

前述したように、ラックやコチニールの産地で原住民が染めている現場では、近在の木の葉を染浴に投入しているが、タンニンとアルミの双方の成分を含む木の葉であるということを、おおかたは知らずに、経験的、あるいは伝承的に用いていたと思われる。しかし、ラックの産地では、タンニン成分物質を添加した後に、明礬のようなアルミ成分物質をごく少量添加して染める場合もあるという¹⁾。

したがってこのような技法が、アルミ媒染のみの場合の赤紫色よりも、赤みに染まる効果を示したことは、アニオン性の強いタンニンとカチオン性の強いアルミニウムとの間で色素がキレート結合を形成したためであろうと考え、次の(A)、(B)の結合モードを考えた。

このモードは、コチニール色素に対する場合にもあてはまるとと思われる。

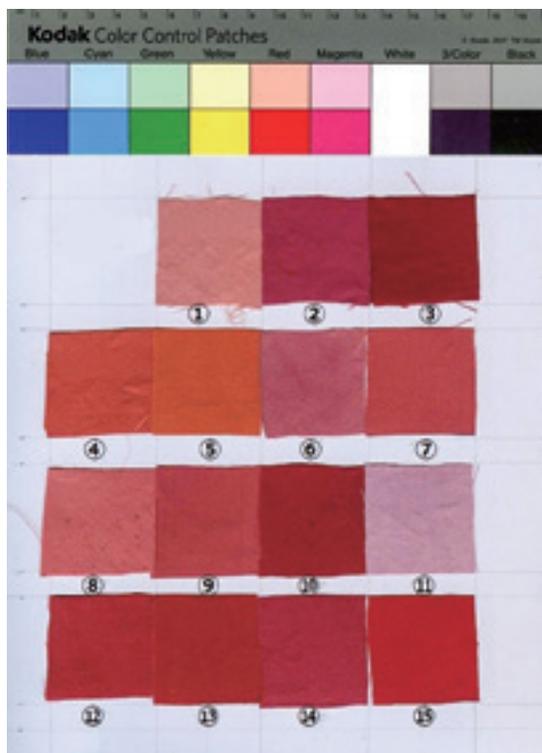


写真1 絹布の実験染布

(A) 絹 - タンニン - 色素 - アルミニウムカチオン

(B) 絹 - タンニン

色素 - アルミニウムカチオン

結果として染まった濃赤色の範疇に入るそれぞれの色のうち、どの色合いがよいか、という選択の段階においては、目的と嗜好が異なるので、いちがいに優劣はつけがたく、需要に応じた色を各自が選ぶことになる。

実験染布のスペクトル分光分析については、最大分光反射率波長が可視部範囲に存在しなかったため、極大分光反射率を重視することとし、波長範囲を 600nm 以内にとって図7で示した。

図7を見ると、⑮のコチニールによる染布の極大分光反射率波長が 410nm にあるのに対し、ラック染め染布の極大分光反射率波長は、何れも 430nm にあることが注

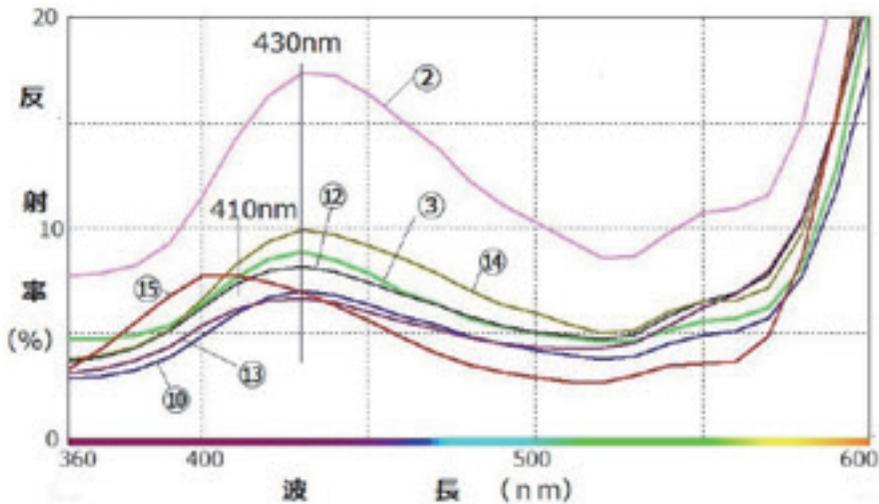


図7 絹布の実験染布表面のスペクトル分光反射率 (360nm~600nm)

目される。

このように、タンニン／アルミ系のさまざまな媒染方法を用いた結果、それぞれの赤色系発色が微妙に異なっていたにもかかわらず、ラック染め染布の極大分光反射率波長が同一であったということは興味深い。

そして、コチニール染めとラック染めの極大分光反射率波長に相違があったことについては、どちらの染料で染めた布であるかを同定する場合に、この現象が役立つであろうという示唆を得た。

また、ハイノキの葉を染浴に添加して染めるという同じ条件で、ラック染めとコチニール染めを図8のL*a*b*色度図で比較すると、コチニールで染めた方の色度が高い（彩度が高い）ことが示されている。さらにそれを図9のマンセル色相環で比べて見ると、コチニール染めの方がオレンジ色寄りであることが明示されていて、この色相の違いも、場合によっては重要であろう。

なお、ハイノキの葉と同様に、タンニンとアルミニウムイオンの両成分を含んでいる椿の葉の乾燥粉を用いた場合については、染布の表面に、硬い葉の粉が棘状に刺さって、絹の風合いを損ねてしまうことがあって、良い技法であるとはいえなかった。

また、スズ媒染によるラック色素の染布は、写真1の⑤で見られるように、橙色に近い色に染まることがわかった。

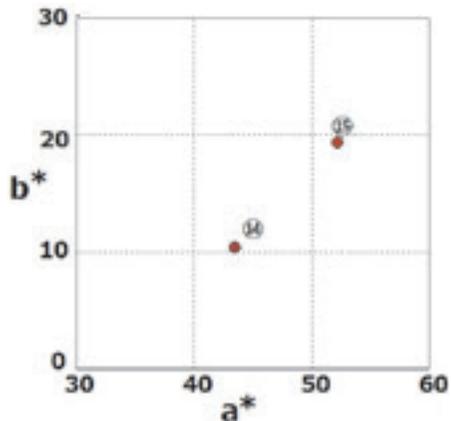


図8 L*a*b* 色度図

- ⑭：ハイノキの葉を添加染色したラック染布
- ⑮：同じくコチニール染布

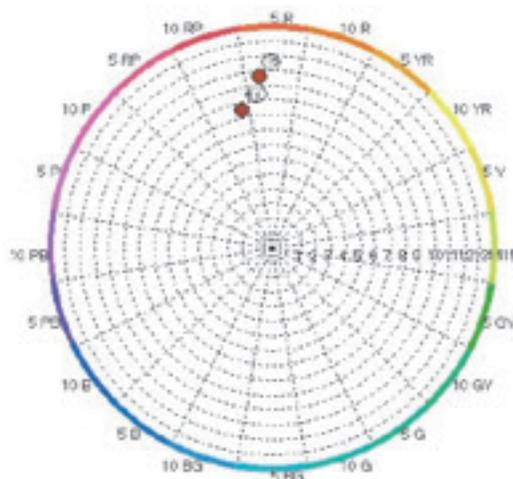


図9 同左の色度をマンセル色相環上に示した位置

5.3 羊毛布の染色実験

試布は、ウール100%綾織り（ナチュラルホワイトのサキソニー、弱起毛防縮加工済み）、日本製、大阪船場の織維問屋街で購入。

一回の実験に用いる羊毛布は10cm 平方（2.4g）とした。

5.3.1 コチニールによる羊毛布の染色

一回の実験に用いるコチニールを0.8gとし、200mlの水で30分間、煮煎し、濾過して得た色素抽出液を200mlに調整し直して染液とした。

染色は60℃付近から開始し、70℃に達してから予定量の媒染剤を少しずつ加えながら加熱を続け、80～90℃に達してから40分間染色し、その後、室温まで放冷し、水洗して風乾した。

- ① コチニールは0.8g（30% owf）、0.2g（8% owf）のミロバラン粉末を添加しながら染めた。
- ② 同上、ミロバランの添加後、ハイノキの5月葉を0.1g（4% owf）添加して染めた。
- ③ 同上、ミロバランの添加後、ハイノキの5月葉を1g（40% owf）添加して染めた。
- ④ 同上、ミロバランを添加後、ハイノキの5月葉を0.5g（20% owf）添加して染

めた。

- ⑤ ミロバランは無添加とし、ハイノキの5月葉を0.6g (25% owf) 添加して染めた。
- ⑥ コチニールの使用量を3g (120% owf) とし、ハイノキの5月葉を1g (40% owf)、pH 4に調整して染めた。
- ⑦ ハイノキの5月葉1g/200mlで先媒染した後に、コチニール0.8g (30% owf) の抽出液で染めた。
- ⑧ コチニールは1g (40% owf)、ハイノキの5月葉を1g (40% owf) 添加しながら染めた。
- ⑨ コチニールの使用量は0.8g (30% owf)、ハイノキの10月葉を0.6g (25% owf) 添加しながら染めた。

5.3.2 ラックによる羊毛布の染色実験

ラック色素の抽出は5.1.1の絹布の場合と同様とし、ラックの量は5gとした。

染色は、前項2.2.1のコチニールの場合と同様におこなった。

- ⑩ ラック5g (200% owf) から抽出した染浴に、ハイノキの5月葉を1g (40% owf) 添加、pH 4に調整して染めた。
- ⑪ 同上の染浴に、ハイノキの10月葉を0.6g (25% owf) 添加、pH 5に調整して染めた。

5.3.3 羊毛布の染色実験結果

写真2に各実験染色布の表面色を示した。また、図10には、これらの染色布表面のスペクトル分光反射率曲線を示し、図11に色度図、図12に色調図を示した。

図10の反射率曲線においては、コチニール色素による極大ピークが410nmに、⑩、⑪のラック色素による極大ピークが430nmに認められている。(ただし、①～④のコチニール色素染布は、媒染の影響を強く受けたためか極大ピークが410nmよりも若干、長波長側寄りとなっている。しかし、430nmよりは短波長側である。) したがって、430nmよりも短波長側に極大波長をもつ羊毛布の昆虫染めは、コチニール染めであると判断してよいであろう。

なお、図11のab色度図上で見ると、⑧の色が最も赤い色に位置づけられていることがわかる。⑧は、春に採取したハイノキを添加して染めているが、⑨の色も同程度の赤さで、この色は秋に採取したハイノキの葉を加えながら染めた色である。⑧よ

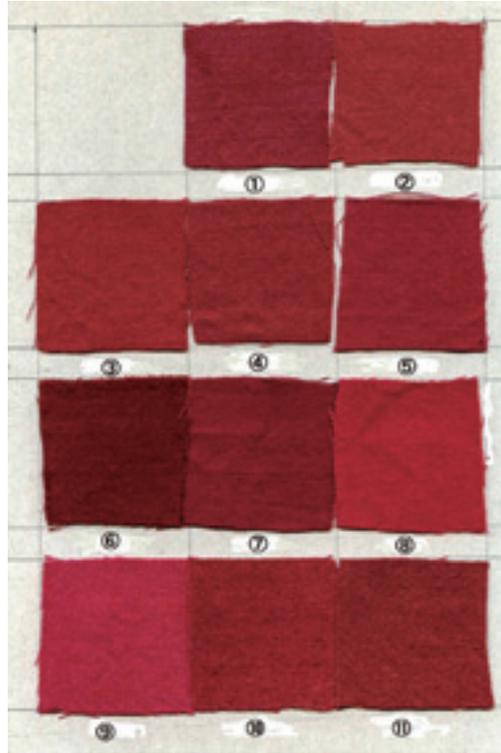


写真2 羊毛布の実験染布

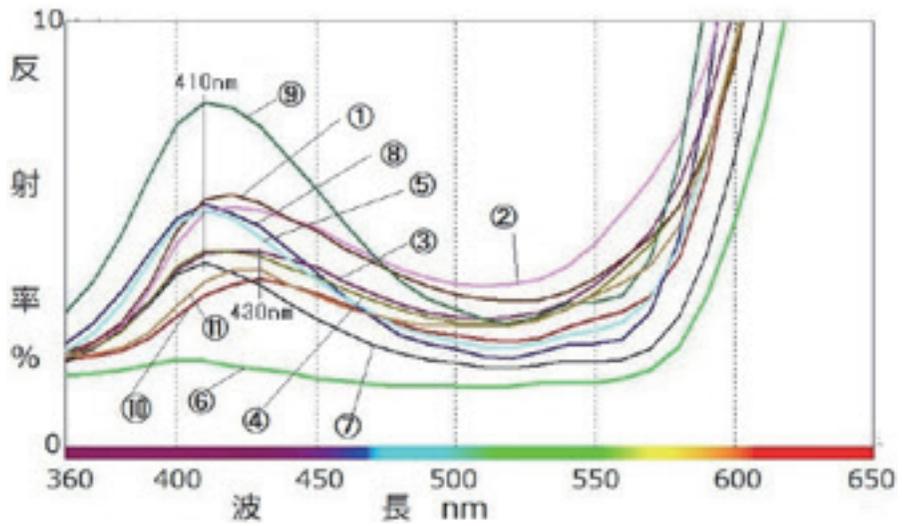


図10 羊毛布の実験染布表面のスペクトル分光反射率 (360nm~600nm)

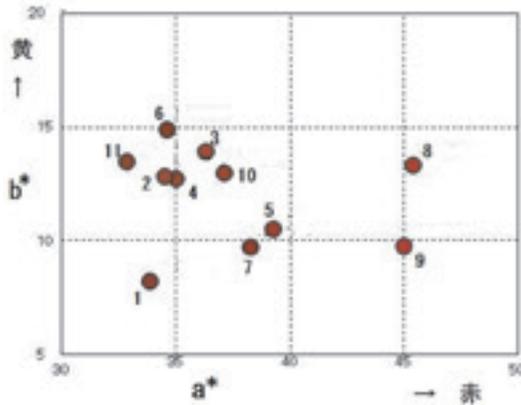


図 11 羊毛布の実験染布表面の ab 色度図

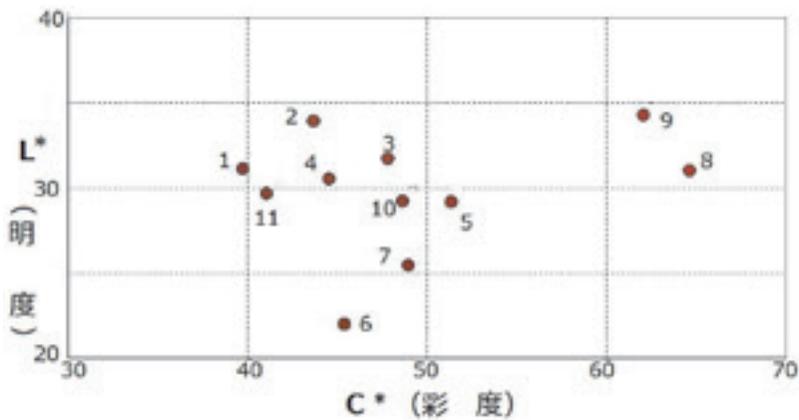


図 12 羊毛布の実験染布表面の色調図

りも黄みが少なく、青色寄り、すなわち、紫みであることが示されているので、ハイノキの葉の成分が季節の進行に伴って若干の移行をしたことが原因であるとみれば興味深い。

また、図 12 の色調図をみてもわかるように、これら、⑧⑨の色は彩度が高く、明るい色であることが、 L^* 値の比較から証明されていて、ハイノキの葉の添加は、他のものを添加するよりも染めた色を明るくしていることがわかる。

6. まとめ

(1) ラック染め、コチニール染めにおいて、アルミ媒染に先だってタンニン材による媒染を行う場合と、あるいはアルミ媒染とタンニン材による媒染を並行して行う場

合のように、技法に変化をつけることで、発色に微妙な差異が生じるので、絹や羊毛と、タンニン、アルミニウムカチオンの三者間においてはキレート作用が複雑な進行過程を経ると考えた。

(2) 絹染色布表面のスペクトル分析の結果からは、ラック色素による染色布の極大分光反射率が、どのような媒染条件によっても 430nm を示した。その一方で、コチニール色素で染めた染布の極大反射率は 410nm を示した。羊毛布を染めた場合においても、ラック色素による染色布の極大分光反射率は、どのような媒染条件によっても 430nm を示し、一方、コチニール色素で染めた染布の極大反射率は、それよりも短波長側で、おおむね 410nm を示した。

したがって、昆虫染料のラックを用いているか、コチニールを用いているか、という染材の同定検査の場においては、絹布であれ、羊毛布であれ、このような極大分光反射率の差異を、使用染料の同定に応用できる可能性のあることが示唆された。

文 献

- 1) 麓 泉：葆光 27 号、p 39-52 (2016)
- 2) 北川美穂：第 2 回ラック研究会講演：京府大稲森記念会館 (2016.11.3)

謝 辞

本報の実験を遂行するに当たって、貴重な材料を提供下さった神垣健司氏、北川美穂博士、および久保淳子女史に、心から厚く御礼を申し上げます。

《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 元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

2018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