

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 34 号

2 0 2 3 年 3 月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 34 号

2023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

ログウッド染色セルロース系繊維の洗濯堅牢度	3
上甲 恭平	
ベンガラ染めと弁柄色の視覚効果	21
徳山 孝子	
「片面紫蘇」の染色性の一考察 — スルホン化修飾綿に対する検討 —	33
坂田 佳子	
ハイノキの葉を媒染に用いた染色の研究（その2）	45
麓 泉	
ハイノキの葉を媒染に用いた染色の研究（その3） ハイノキの葉の成分別で見た媒染効果について	51
麓 泉	

ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第34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。

「Denken ist Leben. 考えることが人生である」は、創設者矢代仁兵衛翁（以下翁：1893～1976）が、旧六高の学生時代に学ばれたドイツの詩の一節で、終生大事にされていた人生訓の一つです。「考えること」と題した翁の随想（以下）があります。「鉄道の踏み切り、四つ辻の角、ここでは必ず立ち止まらねばならない。だが立ち止まるだけでは何の意味もない。是非前後左右をよく調べ、よく見回らないと思わぬ危険にでくわすことがある。自ら招いた、不運事故、誠に無念である。われわれの日常生活に於いても、これと同じ事がいえる。思わぬとき色々のことが起こるものである、この時只茫然と立ち止まっていたは何等解決も進みもしない。又誰も助けてもくれない。自分自ら落ち着いて静かに善処を考えねばならない。只このような時に注意せねばならないのは往々にして自分を中心に自分の都合のみに終始することが多い。これでは物は解決しそうもない。必ず一応は相手の都合、周囲のこと、出来れば将来のことまでも勘定に入れたうえ事を通さないと一歩も進まぬのみならず往々にして誤解を受けることが多い、のみならず人よりの信愛を逸することがある。誠に無念事ではあるまいか。何事もよく考えてから進んだほうがよい」。このことは翁の身を支える生涯のステッキ役となりました。ウクライナ情勢を見てもわかるとおり、今、世界は大転換期にあります。人類が直面する問題の多くは、答えのないものばかりです。自分の頭で考えて問題を解決する力は、子供たちが長い人生をより良く生きるためにも不可欠なものです。自ら考える経験を指月林の研修から少しでも得てもらえることを願います。

本年度の来場数は、1042名で、昨年度（949名）比10%増、新型コロナ禍前2019年度（1548名）の七割弱の水準まで回復しました。行動制限が解除された春ごろから、指月林の利用者の活動も徐々に再開されています。難は去って幸いが来たと申します。かつての日常が戻りつつあり、子供たちと再会できることは、われわれの大きな喜びです。そうした日常に対する感謝の念をこれまで以上に心に留めて日々のぞみたいと思います。

「繊維染色研究所」では、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。

令和5年3月
公益財団法人覚誉会

ログウッド染色セルロース系繊維の洗濯堅牢度

上 甲 恭 平

1. はじめに

ここ数年は、最近のキーワードであるSDGsに配慮し、サステナブルの観点からセルロース系繊維（綿、レーヨン、ジアセテート、トリアセテート）の天然染料染色に着目しログウッド抽出液による染色・媒染条件の影響について検討を行ってきた。その結果、まず、通常分散染料により染色されるジアセテート繊維およびトリアセテート繊維でもログウッド抽出色素により染色および媒染が可能であることを報告した。また、その染色挙動は繊維骨格が同一の綿やレーヨンのそれらと異なることも見出し報告してきた。この差異は繊維内部の染着サイト（細孔）を形成する分子構造および環境の差異に起因し、染着サイトを構成する分子セグメント鎖と染着色素分子との相互作用の差異によるものであると推察された。

さらに昨年度は、染着サイト（細孔）を形成する分子環境に着目し、染浴環境に影響をおよぼす化合物（塩）の共存が、繊維内部の分子環境に影響をおよぼす可能性について検討した。その結果、添加塩の種類を変えることで色目の異なる染色が可能であることを報告した。この色目変化は、いずれの塩もログウッド抽出液内に含まれる成分と凝集複合体を形成するようであり、その凝集複合体形成能の違いおよび生成複合体の染着性の違いなどが関係しているものと考えられた。この現象は色素と塩構成分子とが形成する錯塩構造および錯塩が染着する染着サイトの形状および環境の違いに依存していると考えられたが、添加した塩そのものによる繊維内部の分子環境に影響については明らかにすることはできなかった。

以上のように、使用したセルロース系繊維は同じセルロース分子骨格であるものの染着サイトとなる細孔および自由体積的分子間隙の形状および環境が異なることから、ログウッド抽出色素もそれぞれの染着サイトに応じた結合様式で染着しているものと考えられる。もし、繊維によって染着様式の差異があるならば、染色布の堅牢度にも重要な影響を及ぼすことは想像に難くない。そこで、本報告では、ログウッド抽出色素で染色したセルロース系繊維（綿、レーヨン、ジアセテート、トリアセテート）および塩添加系で染色したジアセテート染色試料についての洗濯処理による染着染料の

脱着挙動およびその挙動が反映する堅牢度について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

染色試料には市販の綿カナキン、レーヨンタフタ、ジアセテートタフタ、トリアセテートツイル〔株色染社製〕を湯通した後、20cm×20cmに裁断したものを使用した。

2.2 染料と試薬

染料にはログウッド抽出液体染料（株式会社田中直染料店）を蒸留水で所定濃度に希釈したものを使用した。塩には硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウムの試薬品をそのまま使用した。

2.3 染色方法

染色溶液はログウッド染料溶液（原液）25mlを水1200mlで希釈することで調整した。塩添加系染色溶液は染色溶液200mlにそれぞれの塩を10g、20g、30g添加することで調整した。染色は、染色試験機UR・MINI-COLOR（株式会社テクサム技研製）を使用し、所定の染色ポットに調整した染色溶液と被染物を投入しセットした後、水温より一定の昇温速度にて所定温度（40℃、60℃、90℃）まで昇温した後、その温度で30分間染色した。染色後、水道水により水洗した後アイロンにより乾燥させた。

2.4 洗濯堅牢度試験

洗濯堅牢度用試験試料は、染色試験片（50mm×50mm）をジアセテート布（第一添付白布）と絹布（第二添付白布）とで試料片を挟み四辺を縫い合わせることで作製した。

洗濯試験は、試験溶液としてジャスミン石けん（0.5g/100mL）と試験試料をラウンドオメーター用容器に入れ、40±2℃に設定したラウンドオメーターで30分処理し、その後、試験片を取り出し水100mLで水洗いを2回繰り返した後、ろ紙に挟み水分を除去し、60℃以下のアイロンで乾燥することで行なった。堅牢度の判定は、昼光色蛍光灯の下でグレースケールを用いて変退色の等級判定を行った。

2.5 染色布および洗濯処理試料の表面染着濃度の測定

染色布および洗濯処理試料の表面染着濃度は、可視領域（380～780nm、10nm間

隔)での分光反射率を日本電色工業(株)の分光色差計 SA-4000 を用いて測定し、クーベルカム関数により K/S 値に変換することにより求めた。また、 $L^*a^*b^*$ 値も同様に反射率より算出し、染色布と洗濯処理試料の色彩(色度・色調)を色度図(a^* 、 b^*)と色調図(C^* 、 L^*)で表した。測定は染色布を4つ折りにした状態で4か所行い、その平均を測定値とした。

3. 結果と考察

3.1 レーヨンの場合

3.1.1 洗濯処理前後での試料布の色度・色調変化

まず、実際に洗濯処理により染色布の色彩がどのように変化しているかを色度および色調変化から評価した。図1に塩無添加ログウッド抽出染浴にて40、60、90℃で染色したログウッド染色布での洗濯処理前後における色度図と色調図を示した。

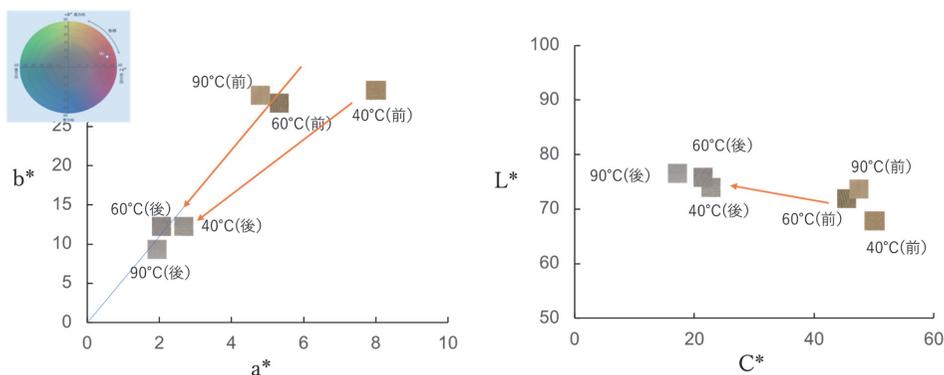


図1 塩無添加ログウッド染色系にて40、60、90℃で染色したレーヨン布の洗濯処理による色度・色調変化

図にも貼付したが、洗濯後試料の色は鼠色となっており目視では明らかに変色している。詳しく見ていくと、各温度での洗濯前の色度は40℃と60℃および90℃で異なっており40℃の方がより赤身の強い黄色(橙色)である。一方。色調では40℃で明度が若干低くなっているがほぼ同様の色調域にある。それらが洗濯試験後では、色相はほとんど変わらずに色度(a^* 、 b^*)が低下し、色調(C^* 、 L^*)では明度変化はほとんどなく彩度が低下するように変化した。

3.1.2 洗濯処理前後での試料布の K/S-波長曲線

今述べた洗濯処理による色目の変化は、洗濯処理による脱着を免れた残存染料の吸収が反映したものであることから、図2に各染色試料の洗濯処理前後における K/S-波長曲線を示す。

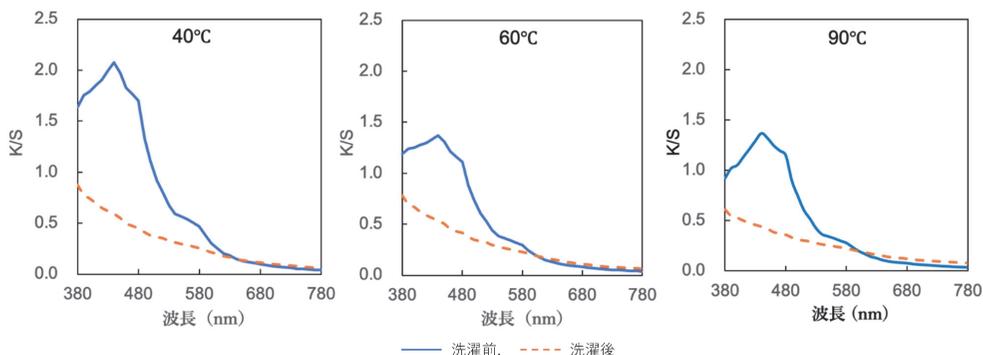


図2 塩無添加ログウッド抽出染浴で40、60、90℃にて染色したレーヨン布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線

以前に報告したが、レーヨンでは、低温での染色の方がよく染まる。今回の結果も、ピーク主波長である440nmおよび490nmのピークが40℃染色試料で高くなり、60℃と90℃染色試料は低くなっている。これらの染色試料が洗濯後では、いずれの試料の K/S-波長曲線もピークは消滅し高波長に向けてなだらかに低くなる曲線となっている。ログウッド抽出液には無色色素ヘマトキシリンおよびその酸化物である有色色素ヘマテインが含まれ、その他にも様々な有色狭雑物が含まれている。このことから考えると、洗濯処理前の染色物の色はヘマテイン（ヘマテイン配糖体）と有色夾雑色素によるものであるが、洗濯処理後の曲線では明確な吸収ピークである440nmおよび490nmのピークが消失していることから、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は洗濯処理中に洗い流され有色夾雑色素が残存したものと考えられる。すなわち、洗濯処理後の試料の色は、ログウッド抽出液体に含まれる有色夾雑色素によるものと言える。

3.1.3 洗濯堅牢度

洗濯処理による堅牢度評価であるが、通常のグレースケールでの堅牢度評価では試験布の明度変化を見ることになるが、上で述べたように洗濯後の色目は色度、彩度が大きく変化したものとなっている。そのため、レーヨン染色布の洗濯堅牢度の結果

(表1)には、変色を考慮した評価とグレースケールでの評価したものを併記した。

表1 塩無添加ログウッド染色系にて40、60、90℃で染色したレーヨン布の洗濯
(変退色) 堅牢度等級

染色温度 (℃)	40	60	90
変退色 (級)	2 以下 (3-4)	2 (4-5)	2 (4)

* () 数値は、グレースケールによる等級

まず、グレースケールによる濃淡判定では、洗濯前後での染色布の明度がほとんど変化しなかった(図1)ことから、全ての温度で3-4級以上との判定となった。しかし実際には、洗濯後の試料は全く異なる色目(色相、彩度)を呈し変色していることから2級あるいは2級以下と判定された。

3.2 綿の場合

3.2.1 洗濯処理前後での試料布の色度・色調変化

ログウッド綿布についても、レーヨン布と同様に洗濯前後での色度および色調変化を図3に示した。

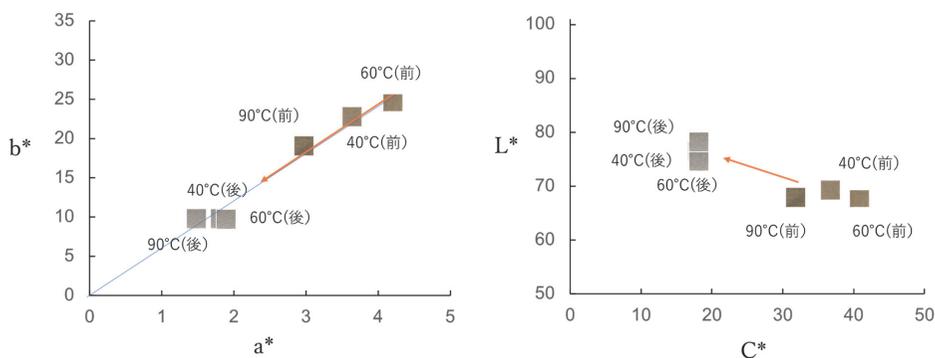


図3 塩無添加染ログウッド色系にて40、60、90℃で染色した綿布の洗濯処理による色度・色調変化

まず、各温度での洗濯処理前試料の色度は同一色相を呈し60℃で最も高い色度となり、90℃では色度が低下している。一方、色調では明度は変わらないが、60℃で最も高い彩度となり90℃では低くなっている。それらが洗濯試験後では、色相はほとんど変わらずに色度が低下し、色調では明度は高く彩度が低くなるように変化しほぼ

同じ色調となった。各染色布の洗濯後での色度は洗濯後レーヨンのそれとほぼ同じであり鼠色となっている。

3.2.2 洗濯処理前後での試料布の K/S-波長曲線

図4に洗濯処理前後における各染色綿布の K/S-波長曲線を示す。

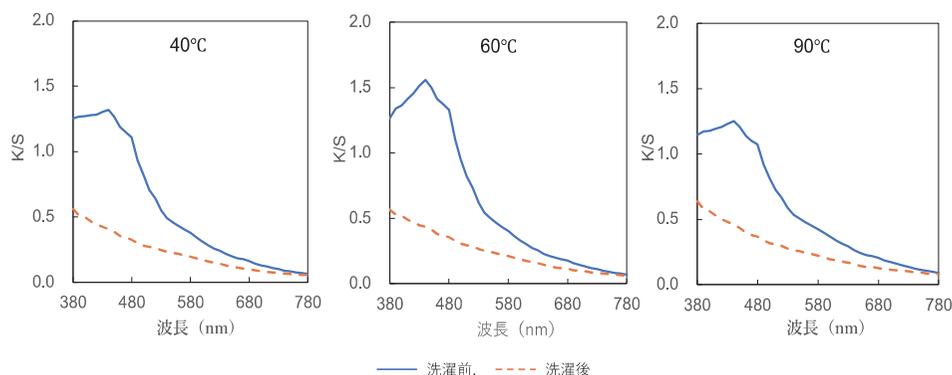


図4 塩無添加ログウッド抽出染浴で40、60、90℃にて染色した綿布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線

以前報告したように綿はレーヨンよりは中温で染色する方がよく染まる。今回の結果も、ピーク主波長である440nmおよび490nmのピークが60℃染色で40℃のそれより高くなり、90℃染色で低くなっている。これらの染色試料が洗濯後では、いずれの試料の K/S-波長曲線もピークは消滅しレーヨンでの曲線と同じ曲線となっている。このことから、綿もレーヨンと同様にヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は洗濯処理中に洗い流されるものと考えられる。

3.2.3 洗濯堅牢度

各染色綿布の堅牢度の判定結果を表2に示した。

グレースケールによる濃淡判定では、レーヨンと同様に全ての試料で3-4級以上の判定となったが、洗濯後の試料は彩度変化により色目が完全に変わっており、レーヨンと同様に2級あるいは2級以下と判定した。

表2 塩無添加ログウッド染色系にて40、60、90℃で染色した綿布の洗濯（変退色）堅牢度等級

染色温度（℃）	40	60	90
変退色（級）	2(4-5)	2(4-5)	2以下(3-4)

3.3 ジアセテートの場合

3.3.1 洗濯処理前後での試料布の色度・色調変化

図5にログウッド抽出染浴にて40、60、90℃で染色したジアセテート布の洗濯処理前後における色度図と色調図を示した。

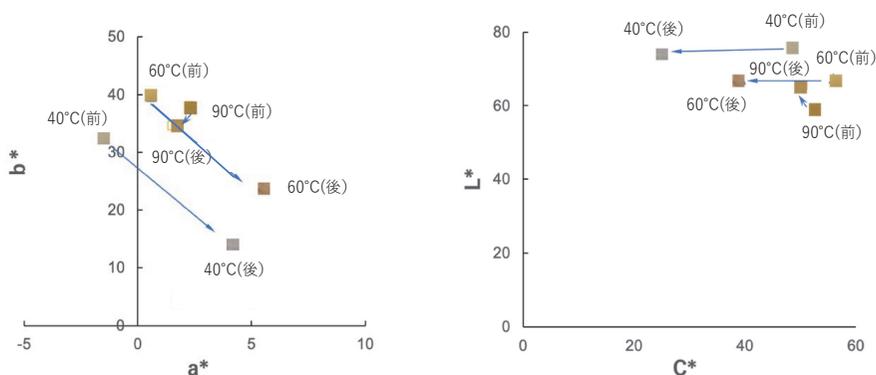


図5 塩無添加ログウッド染色系にて40、60、90℃で染色したジアセテート布の洗濯処理による色度・色調変化

洗濯処理によるジアセテート染色布の色度、色調変化は、レーヨンや綿とは大きく異なっている。まず、色度変化では、洗濯前の40℃および60℃染色試料の色相が黄色であったが、洗濯処理後は橙色に大きくシフトし、明度は変わらないものの彩度は大きく低下している。この変退色は目視でも確認できる。それに対して、90℃染色試料では、洗濯処理前後で色度・色調ともに大きく変化していない。

3.3.2 洗濯処理前後での試料布のK/S-波長曲線

これまでと同様に、ジアセテート染色布の洗濯処理前後におけるK/S-波長曲線を図6に示す。

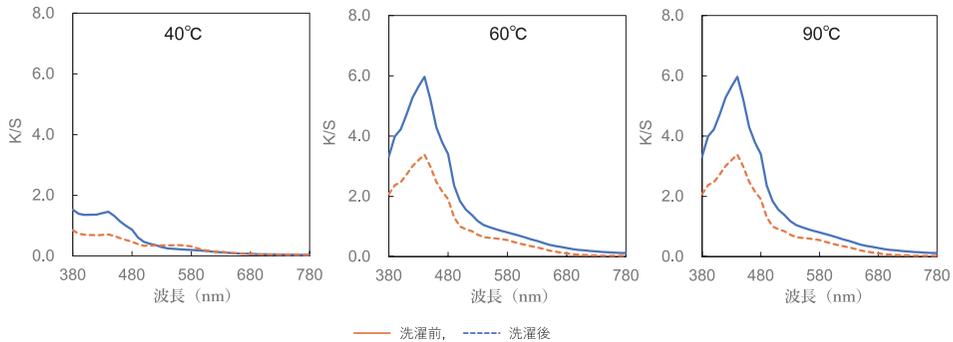


図6 塩無添加ログウッド抽出染浴で40、60、90℃にて染色したジアセテート布の洗濯処理前後におけるK/S-波長曲線

前報で報告したように、ジアセテートは温度の上昇とともにピーク波長でのK/S値は増加する。今回の結果も、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）の吸収主波長である440nmのK/S値が温度の上昇とともに高くなっている。これらを洗濯処理した試料では、まず、40℃染色試料において440nmのピークは試験後ほぼ消失しており、染色したヘマテイン（ヘマテイン配糖体）はほぼ脱着している。しかし、洗濯処理前レーヨン染色布で検出された580nm付近の吸収が、洗濯処理後にわずかであるが新たなピークとして出現しており、この吸収が洗濯処理後のレーヨン布および綿布の色度との差異の原因であると推察される。同様のことが、60℃染色試料でも見られ。440nmにピークを持つヘマテイン（ヘマテイン配糖体）の大半が脱着し、580nm付近にショルダーピークが出現した。一方、90℃染色試料では、試験前後の曲線の形は変わらないが、440nmのピーク強度（K/S値）は40%ほど低下するようである。また、580nm付近のショルダーピークも他の染色試料に比べ小さい。90℃染色試料の洗濯処理前後の染料存在状態が変わらないことが、洗濯処理によって色度、色調が大きく変化しなかった要因と考えられる。以上のように、ジアセテートではログウッド色素種は各温度で形成する染着領域に染着可能であるが、ログウッド抽出色素の主となるヘマテイン（ヘマテイン配糖体）が堅牢性を示すのは90℃染色で形成される染着領域に染着したものであると言える。また、吸着量は僅かであるが580nm付近にショルダーピークは、洗濯溶液の石けん分子および解離イオンの吸着により環境が変化した染着サイトに染着した色素の電荷移動錯塩化によるものと考えられるが、詳細は不明である。

3.3.3 洗濯堅牢度

表3にジアセテート染色布の洗濯堅牢度の結果を示す。

表3 塩無添加ログウッド染色系にて40、60、90℃で染色したジアセテート布の洗濯（変退色）堅牢度等級

染色温度（℃）	40	60	90
変退色（級）	2以下(4)	2(4-5)	4

40℃、60℃ジアセテート染色布では、レーヨン、綿と同様にグレースケールレベルでは4級以上と判定できるが、洗濯後は全く異なる色相を呈しており変色を考慮すると2級あるいは2級以下と判定される。ところが、90℃染色布では図5で示されたように色目の変化はほとんどないことから、グレースケールにより判定すると4級となった。このように、ジアセテートではログウッド抽出染料によっても90℃の高温で染色すれば洗濯堅牢性の高い染色物が得られることが明らかになった。

3.4 トリアセテートの場合

3.4.1 洗濯処理前後での試料布の色度・色調変化

図7に洗濯処理前後でのトリアセテート染色布の色度図と色調図を示した。

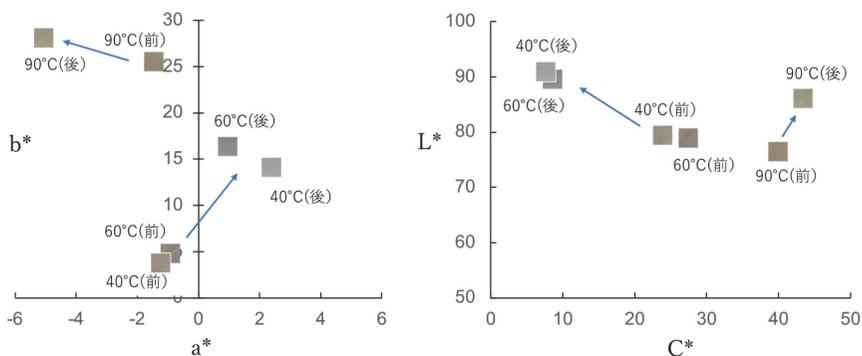


図7 塩無添加ログウッド染色系にて40、60、90℃で染色したトリアセテート布の洗濯処理による色度・色調変化

図から明らかなように、トリアセテートの場合もジアセテートと類似しており、40℃、60℃染色と90℃染色とでは色目変化が異なっている。具体的には、40℃、60℃染色の場合、洗濯処理後いずれも色相は黄色よりにシフトし、明度は高く彩度は

低下するように変化した。それに対して、90℃染色では洗濯処理によってより緑味が強い黄緑色にシフトし、明度は高く彩度はほとんど変わっていない。

3.4.2 洗濯処理前後での試料布の K/S-波長曲線

各温度で染色したトリアセテート布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線を図 8 に示す。

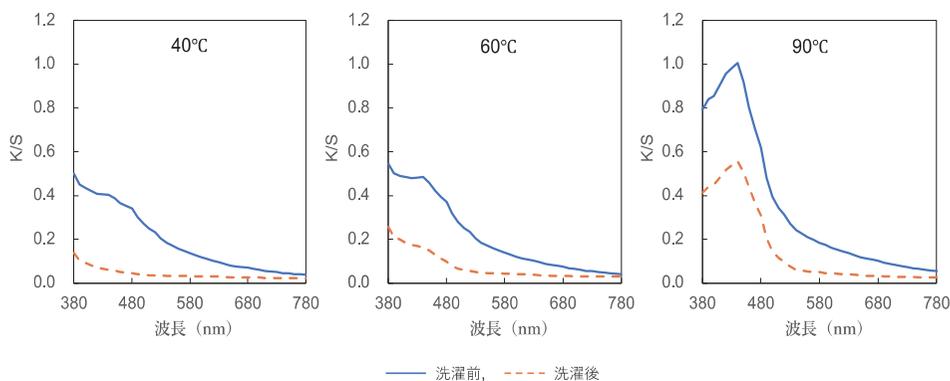


図 8 塩無添加ログウッド抽出染浴で 40、60、90℃にて染色したトリアセテート布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線

トリアセテートは、ジアセテートのように染色温度を上げてもログウッド抽出色素の染着量は高くなり 90℃染色によっても K/S 値は 1.0 に止まっている。しかも、40℃、60℃染色ではヘマテイン（ヘマテイン配糖体）の吸着を示す 440nm の吸収がわずかであり、この値より 380nm のそれの方が高くなっており、その他の有色夾雑色素が主に染着していることがわかる、しかし、90℃染色ではヘマテイン（ヘマテイン配糖体）および有色狭雑物のいずれも染着するが、440nm の吸収が明確に認められヘマテイン（ヘマテイン配糖体）も染着していることがわかる。一方、これらを洗濯処理した 40℃および 60℃染色試料では、ジアセテートと同様に主波長である 440nm のピークは消失しており染着したヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は脱着するようであるが、380nm の吸収も低くなっており有色夾雑色素も脱着しているおり、ほとんどの色素が脱着すると言える。

しかし、90℃染色試料では、試験前後の曲線の形は変わらず 440nm のピーク強度 (K/S 値) は 50%ほどの低下にとどまっており、トリアセテートもジアセテートと同様に 90℃染色で染着されたログウッド色素は高い洗濯堅牢性を示すようである。と

ころで、トリアセテートではジアセテートで見られた580nm付近のショルダーピークは認められない。これはジアセテートとトリアセテートの内部親水/疎水環境の違いによるものと推察される。以上のように、トリアセテートではログウッド色素種はほとんど染着しないが、染色温度が90℃の高温ではヘマテイン（ヘマテイン配糖体）および有色狭雑色素のいずれもわずかであるが染着は可能である。さらに、高温で形成された染着領域に染着した色素は耐洗濯性を示すようである。

3.4.3 洗濯堅牢度

表4に各トリアセテート染色布の洗濯堅牢度の結果を示した。

表4 塩無添加ログウッド染色系にて40、60、90℃で染色したトリアセテート布の洗濯（変退色）堅牢度等級

染色温度（℃）	40	60	90
変退色（級）	2(4)	2(4-5)	3-4

ジアセテートと同様にグレースケールではいずれの試料でも4級以上との判定となるが、90℃染色布を除き他の繊維と同様に異なる色相を呈し変色していることから、判定としては2級あるいは2級以下とした。90℃染色布ではグレースケールでの判定が可能と判断し3-4級と判定した。

3.5 硫酸ナトリウム添加染色ジアセテート布の場合

3.5.1 洗濯処理前後での試料布のK/S-波長曲線

硫酸ナトリウムを10g、20g、30g添加したログウッド抽出染浴で40℃、60℃、90℃で30分間染色して得られた染色布の洗濯処理前後におけるK/S-波長曲線を図9に示す。

前報で述べたが、硫酸ナトリウム添加の影響は90℃染色でのみ見られ染着量（K/S値）を増大させているが、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）および有色狭雑色素の個々の染着性には影響していない。洗濯処理の影響も基本的に無添加染色の場合と変わらない。40℃染色試料では、いずれの塩濃度においても洗濯処理後のK/S値は大幅に低下しており、塩無添加による染色の場合とほとんど変わらない。しかし、無添加系で見られた580nm付近に吸収は明確には見られず、洗濯後の色度変化は僅かに異なるようである。同様のことが、60℃染色試料においても見られるが、40℃染色試

料に比べ洗濯後での 580nm 付近にシヨルダーピークが明確に認められており、この吸収帯に吸収を呈する電荷移動錯塩色素は洗濯処理に対して耐性が高いことが改めて認められる。一方、無添加系染色において堅牢性が得られた 90℃ 染色試料では、440nm のピーク強度 (K/S 値) の低下が、いずれの塩濃度においても低下するものの、塩無添加系染色試料に比べ低く抑えられており、添加した硫酸ナトリウムはログウッド色素をより堅牢に染着させるように作用しているといえる。同様に、580nm 付近にシヨルダーピークを呈する色素も 60℃ 染色試料と同様に染着堅牢性が高くなっている。

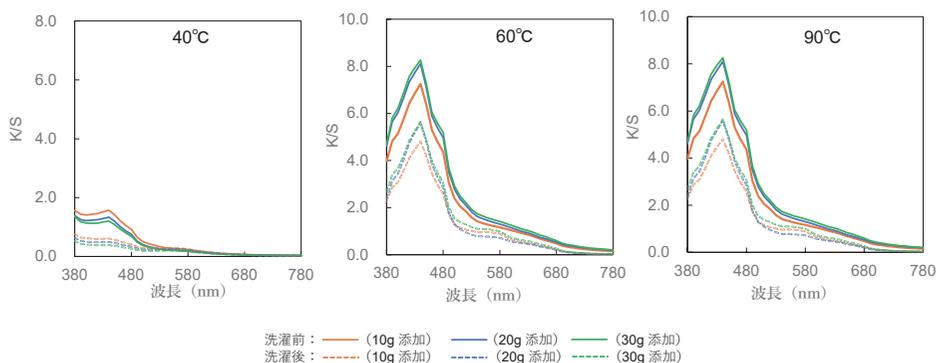


図9 所定量 (10g、20g、30g) の硫酸ナトリウムを添加したログウッド抽出染浴で 40℃、60℃、90℃にて染色したジアセテート布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線

3.5.2 洗濯堅牢度

硫酸ナトリウム添加系染色布の洗濯堅牢度の結果を表5に示す。なお、表には洗濯処理前後のサンプルも併載した。

結果は、貼附した試料の色目から明らかなように 40℃および 60℃ 試料では著しく変色している。これまでの判定に従うと、40℃では添加量によらず 2 級以下、60℃では 2 級と判定した。この判定は塩無添加とほぼ変わらない結果である。それに対して、90℃染色試料では塩添加量によらず無添加染色試料と同様にグレースケールにより 4 および 4-5 級と判定した。このことから、硫酸ナトリウムは 90℃ 染色においては、染着量を増大させるだけでなく、染着色素の洗濯堅牢性も若干向上させるように作用していると言える。

表5 所定量（10g、20g、30g）の硫酸ナトリウムを添加したログウッド抽出染浴で40℃、60℃、90℃にて染色した染色布洗濯（変退色）堅牢度等級

染色温度	40℃			60℃			90℃		
	10g	20g	30g	10g	20g	30g	10g	20g	30g
塩添加量	10g	20g	30g	10g	20g	30g	10g	20g	30g
堅牢度等級	2級以下	2級以下	2級以下	2	2	2	4-5	4	4
洗濯前									
洗濯後									

3.6 酢酸ナトリウム添加染色布の場合

3.6.1 洗濯処理前後での試料布の K/S-波長曲線

酢酸ナトリウムを10g、20g、30g添加したログウッド抽出染浴で40℃、60℃、90℃で30分間染色して得られた染色布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線を図10に示す。

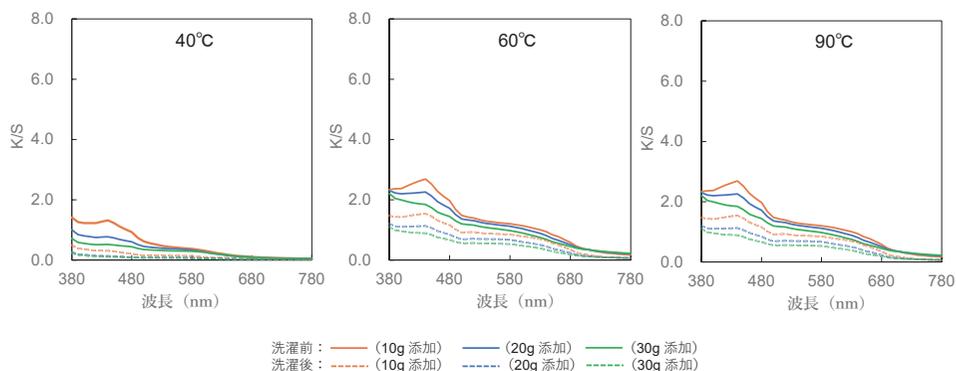


図10 所定量（10g、20g、30g）の酢酸ナトリウムを添加したログウッド抽出染浴で40℃、60℃、90℃にて染色した染色布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線

既に報告したように酢酸ナトリウム添加した場合は、洗浴中の色素の大半が凝集不溶化されるため染着量は抑えられ、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）および有色狭雑色素の吸着比が無添加系染色の場合と異なり、いずれの染色温度においても有色狭雑色素の色目が強く現れる。これら染色布を洗濯処理すると、40℃および60℃染色布では塩無添加系染色布のそれらと比べ、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）の440nmおよび580nm付近のピークのみならず有色狭雑色素の吸収も大幅に低下している。

さらに、若干染着量が多い90℃染色布においても同様の変化が見られ、K/S-波長曲線全体が低くなっている。しかし、洗濯処理後の酢酸ナトリウム共存系での580nm付近に吸収は硫酸ナトリウム共存系でそれと同程度の吸収を示している。このことから、580nmの吸収を呈する染着領域構成分子と色素との相互作用には添加した塩の種類による作用の違いはないものと考えられる。すなわち、添加した塩イオンはアセテート繊維内部の染着領域の内部環境にはほとんど影響を及ぼさないものと考えられた。

3.6.2 洗濯堅牢度

表6に酢酸ナトリウム添加系にて染色した染色布の洗濯堅牢度を示した。なお、表には洗濯処理前後のサンプルも併載した。

表6 所定量（10g、20g、30g）の酢酸ナトリウムを添加したログウッド抽出染浴で40℃、60℃、90℃にて染色した染色布の洗濯（変退色）堅牢度等級

染色温度	40℃			60℃			90℃		
	10g	20g	30g	10g	20g	30g	10g	20g	30g
堅牢度等級	2級以下	2級以下	2級以下	2	2	2	2	2	2
洗濯前									
洗濯後									

結果は、貼附サンプルから明らかなように、洗濯処理後は染色温度、塩添加量により様々な色目に変色している。したがって、40℃染色布では添加量によらず2級以下、60℃、90℃染色布では2級と判定した。ジアセテートでは塩無添加あるいは硫酸ナトリウム添加染色布では、高温で染色した場合は堅牢性を示したが、酢酸ナトリウム添加系ではログウッド抽出染料の主色素であるヘマテイン（ヘマテイン配糖体）の染着が抑えられ、有色狭雑色素の吸収比率が高くなっていることが、洗濯処理後の色目を大きくかえ堅牢性を示さない原因であると考えられる。

4. まとめ

セルロース系繊維（レーヨン、綿、ジアセテート、トリアセテート）をログウッド抽出液で染色した染色布の洗濯堅牢性について検討した。親水性が高いレーヨンや綿

では、ログウッド抽出液に含まれるヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は染着するものの、染色温度にかかわらず染着域のセルロース分子鎖との結合は弱く耐洗濯性を示さず、洗濯処理後の試料の色は脱着しなかった有色狭雑色素が呈する無彩色となった。一方、セルロース分子の水酸基がアセチル化されることで内部環境が疎水化したジおよびトリアセテートでは、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は水膨潤染着域に染着するが低温では洗濯には耐性を示さず、レーヨン等と同様に洗濯処理により脱着する。しかし、90℃の高温染色では、アセチル化度の違いによりログウッド色素の染着量は異なるが、アセテートでは主色素であるヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は耐洗濯性を示した。また、塩を添加した系により染色したジアセテート布の洗濯処理による脱着挙動は、無添加系染色布のそれと変わらないが、添加塩の種類によりヘマテイン（ヘマテイン配糖体）および有色狭雑色素の吸着比が異なり、その比率の違いが洗濯処理後試料の色目に違いをもたらすことがわかった。このような染着色素種の脱色挙動から、有色狭雑色素は染着内部環境の影響はほとんど受けず洗濯処理に対しても一定の耐性を示したのに対して、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は高温時に形成される疎水性の高い染着域に染着したものについては一定の耐性を示すが、より親水性染着領域および疎水性であっても水膨潤染着領域では、染着したヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は耐洗濯性を示さないと言える。これらのことから、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）が吸着し耐洗濯性を示す染着域は水膨潤性の低いポアサイズの小さい領域であると推察された。

以上のように、洗濯処理によるヘマテイン（ヘマテイン配糖体）と有色狭雑色素の脱着挙動が異なるため、洗濯耐性を示した90℃で染色したジアセテート試料を除き、洗濯後の色目は大きく変色した。そのため、堅牢度評価は2級あるいは2級以下と低く判定せざるを得なかった。

〈別報〉

本年度のテーマは、セルロース系繊維についてですが、ログウッドでの染色が行われている絹に対しても、本報告と同様の方法で洗濯処理を行ったので、その結果を別報として報告する。

1. 結果と考察

1.1 洗濯処理前後での試料布の色度・色調変化

図 A に塩無添加ログウッド抽出染浴にて40、60、90℃で染色したログウッド絹

布での色度図と色調図を示した。なお、色度図にはレーヨンと綿染色布の洗濯前後の色度域も併記した。

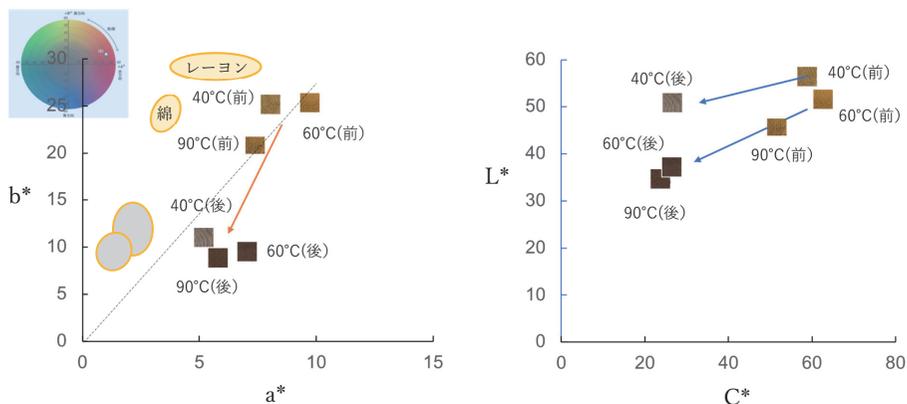


図 A 塩無添加ログウッド染色系にて 40、60、90℃で染色した絹布の洗濯処理による色度・色調変化

洗濯処理前絹布の色度は、レーヨン、綿布に比べより赤味の強い橙色の色相となっている。これらが洗濯処理されることで、より赤みの強い色相にシフトするとともに明度も彩度も低下し焦茶色に変化しており、洗濯処理によって著しく変色するようである。

1.2 洗濯処理前後での試料布の K/S-波長曲線

図 B に各染色絹布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線を示した。

まず、絹へのログウッド抽出色素の染着は、染色温度が高くなるにつれて K/S 値が増大しており、高い親和性を示している。この挙動は染着量には違いがあるがジアセテートのそれと類似している。ただ、繊維内での染着状態を表すスペクトルでは、レーヨン、綿で検出された 440nm および 490nm に明確なピークを呈しており、この点はジアセテートとは異なっている。しかし、レーヨン、綿で見られた 580nm 付近のピークは見られない。これらのことから、絹はレーヨンや綿のように低温より染着可能な領域が水の浸透とともに形成されるが、これらの繊維と異なり加熱に伴う非晶構成タンパク分子鎖の運動により新たな染着サイトが形成され、そのサイトにログウッド色素が染着すると考えられる。一方、これらの染色試料が洗濯処理後での曲線は、レーヨン、綿で見られたようにヘマテイン（ヘマテイン配糖体）のピークはほぼ

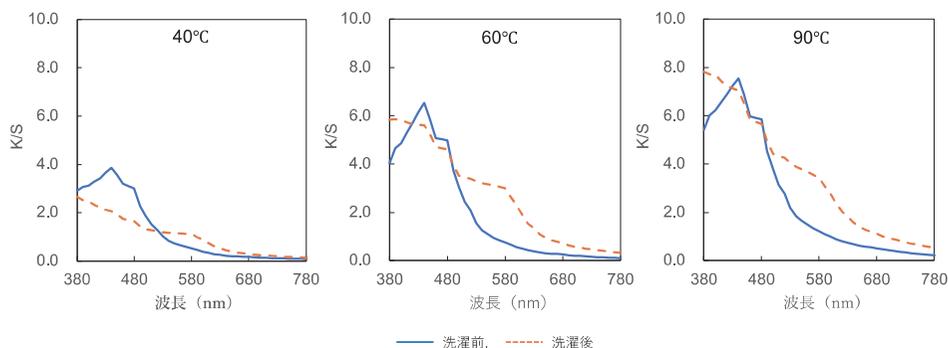


図 B 塩無添加ログウッド抽出染浴で 40、60、90℃にて染色した絹布の洗濯処理前後における K/S-波長曲線

消失し、有色夾雑色素による吸収によるものとなっている。このことから、加熱により形成される染着サイトの形成はジアセテートでも生じるが、そのサイト内の環境は低温時に形成されるサイトの環境と変わらず親水性に富んだ環境であると考えられる。

ところで、洗濯処理後の 60℃および 90℃染色試料では、有色夾雑色素の吸着量の目安となる 380nm の吸収が、レーヨン、綿でのそれらと比べ著しく高くなっている。また、ジアセテートで見られた 580nm 付近のピークもはっきりと現れている。洗濯処理後の試料の色味は有色夾雑色素によるものであるが、洗濯処理により新たな色素が吸着することはないことから、洗濯処理に使用した石けんそのものとの相互作用によるものと考えられる。石けんの主成分は脂肪酸ナトリウムであり洗濯溶液中では脂肪酸アニオンとナトリウムカチオンとして存在している。これらのイオンは絹タンパクとは親和性が高く容易に繊維内に収着するものと考えられる。したがって、収着した脂肪酸イオンはログウッド抽出成分とは、酢酸ナトリウム添加系染色の項で述べたように繊維内で有色夾雑色素複合体（電荷移動錯塩色素）を形成するものと考えられ、洗濯処理後の色目はこの複合体の吸収特性を反映したものであると言える。

1.3 洗濯堅牢度

洗濯処理による堅牢度評価であるが、絹布の場合も有色夾雑色素複合体の色目となっており変色したとみなされ、これまでと同様に表 A のように判定した。

まず、グレースケールによる濃淡判定では、洗濯前後での染色布の明度の変化（図 A）が小さかったことから、全ての温度で 4 級と判定した。しかし実際には、洗濯後の試料は全く異なる色目（色相、彩度）を呈し変色していることから 2 級あるいは 2 級以下と判定した。

表 A 塩無添加ログウッド染色系にて 40、60、90℃で染色したレーヨン布の洗濯（変退色）堅牢度等級

染色温度（℃）	40	60	90
変退色（級）	2 以下(4)	2(4)	2(4)

*（ ） 数値は、グレースケールによる等級

2. まとめ

ログウッド抽出染料溶液により絹を染色し、洗濯処理による脱着挙動および堅牢性について検討した。その結果、絹に対するログウッド抽出液に含まれるヘマテイン（ヘマテイン配糖体）と有色夾雑色素の親和性はセルロース系繊維のそれに比べかなり高いものであった。染着挙動はジアセテートと同様に温度が高くなるとともに染着量は増大するが、洗濯処理によってレーヨン、綿で見られたようにヘマテイン（ヘマテイン配糖体）のピークがほぼ消失し、有色夾雑色素による吸収によるものとなったことから、形成される染着サイトの環境はレーヨン、綿で形成される親水性の高い環境であると考えられた。これらのことから、ヘマテイン（ヘマテイン配糖体）は繊維の種類によらず親水性の高い染着域に親和性を有するが、その相互作用力は高くないため石けん溶液による洗濯処理によりほぼ脱着すると言える。さらに、洗濯処理後残存する有色夾雑色素は、セルロース系繊維ではほとんど見られなかった洗濯溶液成分の影響を強く受けるようである。すなわち、酢酸ナトリウム添加染液中で見られた複合体形成現象と同様に石けんの主成分である脂肪酸アニオンが繊維内に収着し、有色夾雑色素と複合体（電荷移動錯塩色素）を形成するものと考えられ、洗濯処理後の色目はこの複合体の吸収特性を反映したものであると推察された。

ベンガラ染めと弁柄色の視覚効果

徳山孝子

1. 諸言

弁柄色とは「暗い黄みの赤色。古くから使われてきた赤色顔料を弁柄というが、インドのベンガルに産した赤褐色顔料を用いたので、その名前がついた。紅柄、紅殻とも書く。この顔料から作られる色は黄色から暗い赤色までであるが、弁柄色といえ、一般的に暗い黄みの赤色を言う。」と説明している¹⁾。『色名小辞典』では、terracotta・弁柄色と記載し、「テラカッタはイタリア語で土を焼いて作った顔料の色をいう。代赭色ともいう。代赭は酸化第2鉄を成分とする赤土を焼いてつくる天然顔料で、古事記に出てくる赭^{そほに}の色である。代赭色はまた弁柄色ともいうが、ベンガル地方から蘭人が持ってきたのでこの名前がついたという。Terracottaは、deep brown 深いブラウン色をいう」と色名の由来、産地、成分などが記されていた²⁾。

日本の過去の文献資料や文化財を紐解くと、原料と製法が異なる6種類のベンガラが存在しているという³⁾。

- ① 赤土ベンガラ…赤く見える石「天然赤鉄鉱」を粉碎してすり潰したもの
- ② 丹土^{につち}ベンガラ…鉄分を多く含む「黄土」を焼いたもの
- ③ 赤泥^{せきでい}ベンガラ…酸性温泉などに生成する「赤泥」を焼いたもの
- ④ パイプ状ベンガラ…水田の水路などに溜まる水垢内の「鉄バクテリア」を焼いたもの
- ⑤ ローハベンガラ…硫化鉄鉱の風化生成物「緑磐^{りよくばん}=ローハ」を焼いたもの
- ⑥ 鉄丹^{てつに}ベンガラ…鉄屑^{てつくず}もしくはその鉄錆^{てつさび}を焼いたもの

原料は産地によって異なり、美濃赤坂の代赦、津軽藩赤土山の赤土、沖縄の久米赤土、久志赤土、若狭ベンガラ、吹屋のローハ、大阪のダライベンガラなどが知られていると説明している。「ベンガラ」は、弁柄、紅柄、紅殻、代赭、ベンガル、テラカッタなど、産地や歴史的背景が異なるため、様々な呼び名を持っている。ここでは、片仮名の「ベンガラ」と漢字の「弁柄」を使用した。文中では、ベンガラ染めと弁柄色とを区別した。

先行研究では、ベンガラ染めの研究が少ないことがわかった。著者は、岡山県吹屋

のローハ弁柄のフィールド調査を実施した。主な内容は、①ローハ弁柄の歴史、②弁柄作り、③ベンガラ染めの方法である。第2章で報告する。これまでの研究では、染料を用いた茜色や藍色などの試料から色の見え方を研究してきたが、ここでは顔料の弁柄に着目した。

染料と顔料とでは、赤色の趣が異なることから、人々がベンガラ染めの試料を見てイメージする赤色は、どのように染めた織物を赤色と認識しているのかを正規化順位法を用いて判断することを目的とした。ここでの被験者は、色彩学を勉強した学生である。官能検査は、赤色に見える、見えない感判定を用いた。

2. 岡山県吹屋のローハ弁柄のフィールド調査

標高 550m の山嶺に塗込造りベンガラ格子の町家が建ち並んでいる。江戸時代から明治にかけて中国筋第一の銅山町に加えて江戸後期から弁柄の特産品の生産がさかんになり、鉱工業地として繁昌した。筆者は、2022 年 3 月 30 日に弁柄の産地として栄えた岡山県吹屋を調査した。

2.1. ローハ弁柄の歴史

吹屋の弁柄製造は、銅山町として栄えたこの地で宝永 4 (1707) 年に銅山から産出する硫化鉄鉱から偶然、弁柄の製造技法が発見されたことに始まる。吹屋に隣接する坂本で宝暦元 (1751) 年頃、弁柄の原料である緑礬^{ローハ} (結晶硫酸鉄) が生産されるようになり、これが吹屋に運ばれて本格的に製造がはじまった⁴⁾。

弁柄生産は、宝暦 11 (1761) 年頃に緑礬^{ローハ}を原料とする製法が確立されて本格化した。早くから弁柄製造を手がけた片山家 (胡家【えびすや】) は、窯元として弁柄仲間の株を永く保ち、大塚・広兼・長尾家とともに苗字帯刀を許されるようになった。安政 2 (1855) 年には緑礬^{ローハ}の製造にも乗り出して、最盛期には 3 つの工場を経営し、その製品は建具や家具の塗料、陶磁器や漆器の顔料として国内に広く流通をした。昭和 26 年に緑礬^{ローハ}の生産が途絶えると、弁柄製造は次第に衰退した。片山家は昭和 46 (1971) 年に弁柄工場を閉鎖。その 3 年後には田村家も弁柄工場を閉鎖して、260 年余りにわたり一世を風靡した吹屋弁柄はその幕を閉じた⁵⁾。

2.2. 弁柄作り

片山家に残されていた弁柄製造工程や道具から弁柄作りをまとめた。

吹屋の弁柄は、磁硫鉄鉱石 (写真 1) を焼いて緑礬^{ローハ}を作る「ローハ工場」と、ロー

ハを焼いて碎き、熱湯や清水であく（酸）を抜き乾燥して板流し（弁柄粉）を作る「弁柄工場」と、弁柄工場から運搬箱で送られた板流しを篩分けて精選、品質、等級、銘柄等を分別、計量、包装等の商品化作業や出荷の荷造りをする「町工場」とに分かれて稼働している。

ローハ工場：ローハ工場には、銅近小屋（磁硫化鉄鉱石を碎き、薪（松）と積み重ねて窯で30日～50日間焼き熱湯をかけ、掻きまわして泥状にする）と窯小屋（銅近小屋から送られたローハ溶液を窯で焚いて濃縮する）があり、窯小屋で5～7日間濃縮すると、緑色の結晶（^{ローハ}緑礬）ができる（写真2）。

弁柄工場：弁柄工場では、ローハ工場から依頼詰めにして、牛馬荷で運ばれて来た^{ローハ}緑礬を原料に、次の工程で弁柄を作る。

- ① 窯小屋で、^{ローハ}緑礬を焙烙に盛り窯に積み重ねて焼き、「焼き」終わると、荒い粒子を碎き（粉成^{ふるい}こなし）、篩分ける。
- ② 洗場で水槽に入れて攪拌、不純物を除いて乾かす。この作業を繰り返して、より小さい弁柄粒子にする。
- ③ それらをあくぬき場（脱酸場）へ送る。石臼で引き粉成し、微粒子になった弁柄粉を桶に溜め、清水で攪拌して上水を捨てる工程を100回程繰り返すと酸性分が抜けて中和され、良質な弁柄粘液となる（写真3）。
- ④ これを干立^{ほしたて}場へ送り、干板に流して天日で乾かし、バチで叩いて台車やトンコに集めたものを「板流し」と呼び、運搬箱に詰め



写真1 磁硫鉄鉱（硫化鉄鉱）



写真2 原料緑礬（ローハ）



写真3 焙烙した弁柄



写真4 購入した弁柄
（黒・黄・赤）

て、天秤棒や牛馬荷車で町工場へ運びこまれる。

2.3. ベンガラ染めの方法

ベンガラ染めの顔料は、麻田商店で赤・黄・黒色を購入した（写真4）。お店の説明では、赤・黄・黒色の組み合わせによって、様々な色を作ることが出来るという。貴商店のベンガラ染めの方法を紹介する⁶⁾。

準備するものは、ベンガラ 5g~50g、大豆 70g、水 1ℓ、色止め用ミョウバン又は酢酸アルミ 10g / 水 1ℓ、ミキサー、ボール、ハンガー、1メートル四方の目の細かい木綿布（糊を取り除く）、染め布であった。

染料の作り方は、次の通りである。

- 1) 同量の大豆と水を一晩ふやかした材料で呉汁を作る為、ミキサー処理をする。
- 2) 1) を木綿布で絞りボールに呉汁を作る。
- 3) 呉汁と弁柄をミキサーに1分間かけ、ボールに移し約15分間沈澱させ上水を染料原液とする。

【浸し染め工程】

- 4) ぬるま湯にウール用洗剤を微量入れ、染め布の（絹、麻、木綿）糊を落とす。
- 5) 3) の原液をボールの中でもみ、浸透させる。
- 6) 絞った布をハンガーにかけ天日乾燥をする。（3回程程度うまく染まるまで繰り返す）

【色留め処理】

- 7) ミョウバン又は酢酸アルミに15分以上浸す。
- 8) よく絞り、天日でよく乾燥しできれば数日放置後、色が出なくなるまでボールで溜水洗いをする。（10回以上）

紅殻で綿を染めている羽曳野市の中島留彦氏は、「古色の美」の商品には4つの技が秘められているという⁷⁾。

- 1) 紅殻の粒子を細かくすること：繊維の中に入り込むまで細かくする。
- 2) 紅殻の粒子に予め糊を加えていること：昔はバイダーに豆汁を用いていたとおもわれるが、カゼインを使用している。
- 3) 紅殻を落ちないようにするには、糊を強く効かせること（バインダーと油の調合バランスによる質感）：江戸時代の南河内の名産品・菜種油を加え、面にしなやかさをだしている。菜種油は2、3年寝かせたものを使用し、中に松脂を混ぜている。

- 4) 『顔料染め色止定着仕上剤』として販売する仕上剤：仕上剤中のケイ素化合物が綿の表面をコーティングし、バインダーによる生地仕上げを調整。綿にしっとり感を出している。

以上のことからベンガラ染めは、繊維の中に顔料を入れるために、作家や企業によって試行錯誤しながら顔料定着に工夫がされていた。

3. 試料5種類のベンガラ染め ― 赤色に見える、見えない感判定 ―

3.1. 提示刺激

試料は、紬を弁柄色に染めた5種類である。染液は、豆汁と染料である。豆20gと水1ℓをミキサーにかけこす。染料は、赤20gと豆汁750ccを1分間、ミキサーにかける。オレンジ弁柄は、黄弁柄を火にかけオレンジにする。

5種類の試料は、次の染料で染めた。尚、各5種類の試料は、小倉邦子氏が染色したものである。

試料A) 赤染め、赤染め、オレンジ染め

試料B) オレンジ染めの3回重ね染め

試料C) 赤染め、赤染め、赤染めの3回重ね染め

試料D) 赤染め、オレンジ染め、オレンジ染め

試料E) ピンク染め、赤染め、オレンジ染め（ピンクと赤の境目が難しい）

尚、仕上げは、蒸した後、水で軽く洗った。



試料 A

試料 B

試料 C

試料 D

試料 E

3.2. 試料布の測色

染色した試料布の表面色の測色には、分光測色計（MINOLTA CM-600d）により、 $L^*a^*b^*$ 値を測定した（表1）。まず、 a^* 値と b^* 値から、色度図を作図して図1に、 L^* 値と C^* 値から色調図を作図して図2に示した。

色度図（図1）からは、 a^* 値24~29、 b^* 値15~25の範囲であった。色調図（図2）からは、明度33~39、彩度28~38の範囲であった。色味は、試料Cは暗い赤であり、試料Bは黄みの赤を示した。明度は、5試料とも同じ明るさであった。彩度は、

表1 弁柄色のL*a*b*値

試料	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	C*
A	33.02	28.36	18.52	33.87
B	38.37	28.88	24.03	37.57
C	34.37	24.36	15.49	28.87
D	34.75	28.00	21.92	35.56
E	36.01	26.99	19.02	33.02

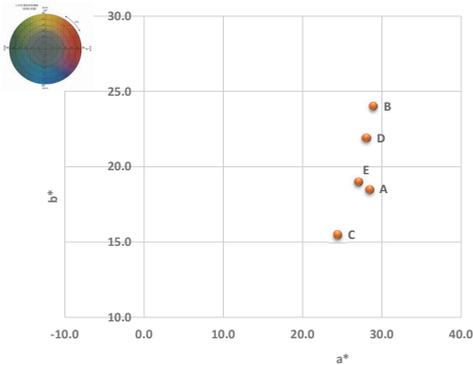


図1 弁柄色の色度図

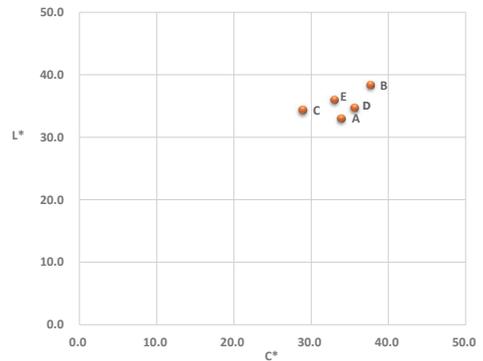


図2 弁柄色の色調図

試料Cがくすんでいる赤に対し、試料Bは鮮やかな赤であった。

3.3. 弁柄色の赤色に見える、見えない感判定の方法

判定は、弁柄色が赤色に見える、見えない感判定を実施した。判定方法は、ベンガラ染めの5試料を用いて5段階で評価した。一人の被験者は、「赤色に見える」から「赤色に見えない」まで5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5枚の試料の赤色に見える、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」⁸⁾という。評定法は「赤色に見える」から「赤色に見えない」までの5段階とした。この5段階の判定は、データ分析のために順に1~5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。

ベンガラ染めの試料における赤色に見える、見えない感判定の被験者は、19~21歳の女性を対象に弁柄色を知る学生30名であった。

3.4. 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R⁹⁾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。

$$R = \frac{\sum(fkl \times k\epsilon l)}{\sum(fkl)} \quad \sum(fkl) : \text{順位の合計} \quad : \text{偏差率} \quad R : \text{尺度値}$$

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。

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

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。

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

4. 結果 (弁柄色を知る学生による赤色に見える、見えない感判定)

ベンガラ染めの正規化順位法による弁柄色に見える、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5の場合、平均すなわち正規スコアは、弁柄色に見える1位 A 試料 1.0632、2位 C 試料 0.2417、3位 E 試料 -0.1765、4位 D 試料 -0.1815、5位 B 試料 -0.9469 の弁柄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3に示す。

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。このことから各試料の「赤色に見えるから赤色に見えない」という順番がわかった。つま

表3 5試料の正規スコア(尺度値)

A試料	B試料	C試料	D試料	E試料
1.0632	-0.9469	0.2417	-0.1815	-0.1765

表4 試料間のt検定の判定

試料間	A vs C	C vs E	D vs E	B vs D
	0.82	0.42	-0.01	-0.77
判定	N.S.	*	*	N.S.

i.s.d. (5%) = 0.266

* : $p < 0.05$

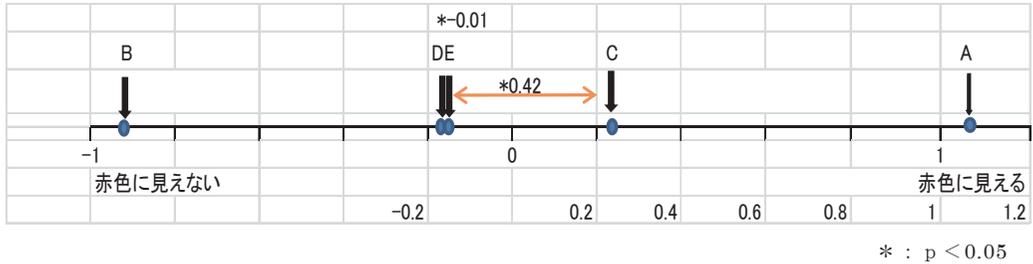


図3 各試料の尺度値を心理尺度上に表した差の検定結果

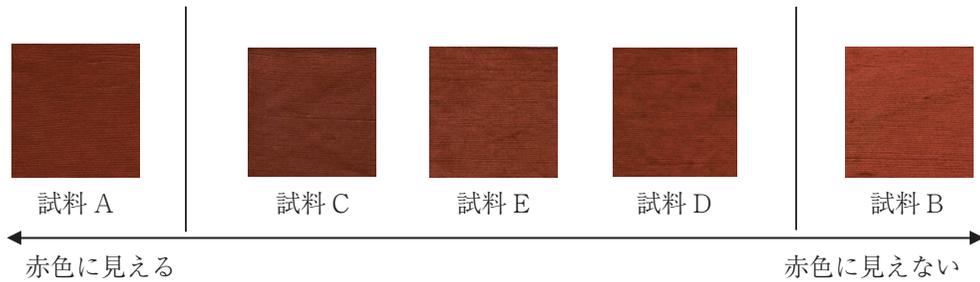


図4 有意な差がある弁柄色に見えるから見えない試料の順位

り、ここでは尺度値が大きかった試料 A が赤色に見えると感じられ、試料 B が赤色に見えない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 4 は、各試料における差の検定結果である。「*」は、危険率 5% での有意差を示す。図 3 は、各試料の尺度値を心理尺度上に表した。これらの分析結果から試料 C と試料 E 間、試料 E と試料 D 間において有意な差があることが明らかになった。

図 4 の実験結果から、ベンガラ染めが最も赤色に見えるから最も赤色に見えないまでが明らかになった。赤色に見える、見えない感では、試料 C と試料 E 間、試料 E と試料 D 間に有意差があるため、弁柄色を知る被験者は、最も赤色に見える試料 A、次に試料 C、E、D、赤色に見えない試料 B の順で判定することがわかった。図 1 の色度図からは、試料 A のこい弁柄色の方を赤色に見え、試料 B の黄みかかった弁柄色（朱色）の方は赤色に見えないことがわかった。

5. 考 察

ベンガラ染めの5試料を用いて、正規化順位法による赤色に見える、見えない感判定をした。試料Aの濃い赤が弁柄色に見えることがわかった。弁柄色の赤に見えない色は、試料Bの黄みの赤であった。書籍『カラーコーディネーター用語辞典』のなかに弁柄色は「黄みのある暗い赤色。C20・M80・Y80・K30、R149・G61・B45」と色名一覧に記されていた¹⁰⁾。そこで、R149・G61・B45のRGBデータをAdobe photoshop 23.0.1 (2022)の「カラーコード変換ツール」を用い、L*a*b*値を求めた。R149・G61・B45のL*a*b*値は、L*38・a*37・b*29であった。用語辞典の黄みのある暗い赤色は、今回の試料では黄みの赤の試料Bに近似していた。被験者(女子大生)は、試料Bの黄みの赤は、弁柄色に見えないと判定した。

書籍『色の名前』のなかの赤色は、「アカネで染めた暗い赤をさす」と記されていた¹¹⁾。書籍『草木染の事典』では、茜色は「黄味の赤」とし、茜染めは「江戸時代の色名で赤色を言う」と説明している¹²⁾。そこで、顔料の弁柄色と染料の茜色との見え方の違いを検討した。茜色は、『葆光』第25号¹³⁾、第30号¹⁴⁾に投稿している試料を比較対象とした。被験者は女子大生であり、官能検査は赤色に見える、見えない感判定で同じである。茜色の赤らしい赤の試料は、L*a*b*値のL*42・a*40・b*29であった。弁柄色の試料A~Eよりも茜色の試料の方が黄みよりの鮮やかな赤であった。「原料は、そのままもしくは焼いて赤い発色を得てから、酸や不純物を取り除き、細かくすることにより、ベンガラはより濃く、鮮やかな色として安定する。」と説明している¹⁵⁾。染料の茜色は、黄みよりの鮮やかな赤を赤らしい赤と評価した。顔料の弁柄色をより濃く、鮮やかな赤を染色することができれば、染料の色味に近づくと考えるのが妥当であろう。今回の官能検査では、試料Aの赤を弁柄色とした。ここでは、黄みの赤の試料Bと暗い赤の試料Cの間である試料Aの濃い赤が弁柄色に見えると評価したと考えられる。被験者は、濃い赤を弁柄色と認識したと考えられる。

6. 結 論

日本では、原料と製法が異なる6種類(赤土ベンガラ、丹土ベンガラ、赤泥ベンガラ、パイプ状ベンガラ、ローハベンガラ、鉄丹ベンガラ)のベンガラが存在していることを文献からわかった。今回は、ローハベンガラに着目した。岡山県吹屋のローハ弁柄の原料と製法をフィールド調査した。原料は、硫化鉄鉱石を焼いて、緑色の結晶(緑礬)である。製法は、原料の緑礬を「焼き」、水槽に入れて攪拌し不純物を除き、

より小さい弁柄粒子にする。弁柄粒子は、あく抜きをする。何度も清水で^{かくはん}攪拌して、酸性分が抜けて中和し、良質な弁柄となる。ベンガラ染めは、綿、絹などあらゆる繊維に染めることができるが、顔料定着に工夫が必要であった。

弁柄色の視覚効果の実験をした。色彩を勉強した被験者を対象に、弁柄色に染めた試料に対して、赤色に見える、見えない感判定を実施した。そのデータは、正規化順位法を用いて分析した。女子大生は、顔料を用いて弁柄色に染めた試料から赤色と認識している色を求めた。

弁柄色を知る被験者は、赤色に見える1位A試料、2位C試料、3位E試料、4位D試料、5位B試料の順となった。t検定の結果5%有意な試料は、試料Cと試料E間、試料Eと試料D間のすべてにおいて有意な差があることがわかった。そのことから弁柄色は、赤色に見える試料A、次に試料C、E、D、赤色に見えない試料Bの順に判定することがわかった。弁柄色を知る被験者は、「濃い赤」を弁柄色に見え、「黄みの赤」を弁柄色に見えないことがわかった。女子大生は、弁柄色を暗い赤（試料C）と黄みの赤（試料B）の間に位置する濃い赤（試料A）を弁柄色と認識していると考えられる。

引用文献

- 1) 尾上孝一、金谷喜子、田中美智、柳澤元子編：カラーコーディネーター用語辞典、井上書院、2008年、pp.30、pp.192
- 2) 財団法人日本色彩研究所監修：色名小辞典、昭和57年、pp.11
- 3) 「流行色2021年春号」、一般社団法人流行色協会、令和3年3月発行、pp.42～47
- 4) 「日本一のベンガラ産地として栄えたべんがらの里 岡山県・吹屋（特集 古えの彩り・べんがら染）」、染織と生活社 月刊染織 *a* (306)、pp.4
- 5) 「重要文化財 旧片山家住宅」のパンフレット、岡山県高梁市発行、2022.03.30 入手
- 6) 資料：弁柄を布に染める方法（麻田商店配布、2022.03.30 入手）
- 7) 「手軽にできるべんがら染をプロデュース紅殻で綿を染める手建職 中島留彦さん（特集 古えの彩り・べんがら染）」、染織と生活社 月刊染織 *a* (306)、pp.15
- 8) 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

- 9) 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 —、サイエンスティスト社、2009年5月、pp.55
 - 10) 上掲1)、pp.30
 - 11) 近江源太郎：『色の名前』、版印刷株式会社、2000年、pp.142
 - 12) 山崎青樹：『草木染の事典』、東京堂出版、1981年、pp.20
 - 13) 徳山孝子：『女子大生における茜染めの視覚効果に関する嗜好研究』、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25号、2014年3月31日、pp.29～38
 - 14) 徳山孝子：「正規化順位法を用いた茜染めの視覚評価 — 茜色に思う、思わない感判定を中心に —」覚誉会繊維染色研究所 論文集葆光30号、2019年3月、pp.1～pp.10
 - 15) 上掲3)、pp.42
- 写真1～写真4は、筆者撮影である。

謝 辞

本論文の試料作成にご協力していただいた小倉邦子氏（下町ふらっと、岡山県高梁市成羽町890）と「古色の美」の説明をしていただいた中島留彦氏（大阪府羽曳野市古市3-6-21）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。

「片面紫蘇」の染色性の一考察

— スルホン化修飾綿に対する検討 —

坂田佳子

1. はじめに

「紫蘇」(perilla frutescens) は中国原産のシソ科シソ属の芳香性を有する一年草植物で、我が国においても古くから薬用として、また葉は梅漬の着色などに多用され今日に至る。

「紫蘇」は一般的に「赤ジソ」のことを言うが変種の「青ジソ」(大葉) などもあり、(公財) 指月林で栽培されているものは自然交配された種で、葉の表が緑、裏が赤紫色の「片面紫蘇」(マダラジソ) と言われるものである。

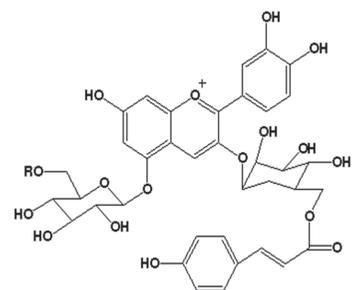
これまでに、赤ジソの色素成分は1930年代に近藤や黒田らによりアントシアニン系のシソニン、マロニロシソニンを含んでいることが明らかになっている²⁾。しかし、片面紫蘇の染色における色目については研究報告も少なくほとんど知られていない。

本研究では、「片面紫蘇」の葉の成分には主色素の赤系のアントシアニン以外に黄～茶系のフラボノール類色素も多く共存することが考えられるため、それによる染色時における色目への影響に注目した。そこで、抽出液中にセルロース繊維を吸着材に用いて共存色素の分離を試みた。

染色については「片面紫蘇」の主色素である正電荷をもつシソニンはセルロース繊維に対する吸着は困難なため、綿布にアニオン基を導入するスルホン化修飾を行うことで染色が可能になることが考えられる。そこで、同じアントシアニン色素をもつ「楊梅の実」の著者の研究データ⁴⁾や美谷ら⁵⁾の文献を参考に、種々の条件におけるスルホン化綿および和紙に対する染色性について、また媒染による色変化と堅牢性について絹布と比較しながら、染色布の表面濃度 K/S 値の測定から検討を行った。



片面紫蘇¹⁾



Shisonin: R=H Malonylshisonin: R=Malonic acid

図1 シソの色素構造³⁾

2. 実 験

2-1 試料および試薬

- ・片面紫蘇（指月林） ・絹一越、中厚和紙（田中直染料店）
- ・綿金巾、レーヨン（日本規格協会添付白布）
- ・カチオン可染化フェノール樹脂（株小西化学工業）
- ・KLC 濃色染助剤（田中直染料店）
- ・酢酸アルミ、酢酸銅、塩化スズ、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム（株和研薬）
- ・液体中性洗剤（株花王） ・ブルースケール（日本規格協会）

2-2 実 験

① 抽 出

粗粉碎した乾燥葉 10g と 0.5% マレイン酸溶液 300ml を蓋付瓶に入れ、1~2 週間冷蔵保存後に葉を取り出し溶液をアスピレータで濾過した。

染液は、抽出液をエバポレーター（60~70℃）で約 2/3 量まで濃縮し 20% マレイン酸で pH 2 に調製した。

② セルロースによる共存色素の分離

綿とレーヨンを所定量に裁断し、蓋付サンプル瓶に抽出液 40ml と共に入れ、冷蔵 7 日静置後、試料を取り出し残液の吸収スペクトルを測定した。別途、同試料についてエバポレータ内で 50℃、30 または 60 分攪拌後、試料を取り出し残液の吸収スペクトルを測定した。

③ カチオン可染化フェノール樹脂の処理

水溶性フェノール樹脂 100g を水 400ml に溶解後、酢酸で pH 4、全量 1L に調製した。バット 3 ケに分取し 70~80℃ に加温後、綿、和紙、絹布を分け入れ、表裏返ししながら 50 分浸漬した（浴比 1 : 50）。軽く水洗後、140~150℃ 乾燥機で 15 分熱処理した（以降、スルホン化と記す）。

④ KLC（濃色染色助剤）の処理

KLC 剤 6.1g と水 360ml をバット内に溶かし、加温 80~90℃ で試料を入れ、表裏返ししながら 30 分浸漬した（浴比 1 : 30）。染色布は軽く水洗、自然乾燥した。

⑤ 染 色

試料と抽出液（pH 2）を蓋付三角フラスコに入れ、恒温槽で所定温度・時間振とうした（浴比 1 : 70~100）。別途、冷蔵庫で 7~14 日浸漬した。染色布は水洗 2

回、自然乾燥した。なお、染色には各項目ごとに同じ抽出液を用いた。

塩添加では、塩化ナトリウム (NaCl) 1 および硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) を別個に 1g を加えた抽出液に試料を入れ、40℃、30 分染色した (浴比 1 : 125)。

⑥ 媒 染

0.2% 酢酸アルミ、酢酸銅、塩化スズの各溶液に染色布を入れ、40℃、30 分軽く振とうした (浴比 1 : 50)。媒染後は水洗 2 回、自然乾燥した。

⑦ 洗淨試験

0.2% 中性洗剤溶液と染色布または媒染布を蓋付三角フラスコに入れ、40℃、30 分間振とうした (浴比 1 : 160)。

⑧ 日光堅牢度試験

染色布と JIS ブルースケールを試験用型枠にセットし、ブルースケールの 3 級が JIS 変退色スケール 4 級と同程度に退色するまで自然露光した。

⑨ 測 定

抽出液は適宜希釈後、分光光度計 (日立 U-2010) で紫外-可視吸収スペクトルを測定した。染色布は分光測色計 (コニカミノルタ CM-2600d) を用い、分光反射率からクベルカームンク式により求めた K/S 値 (SCE) を測定した。

3. 結果と考察

3-1 吸収スペクトルと染色布の K/S-λ 曲線

抽出液の pH を 2~7 に調製し其々吸収スペクトルを測定した結果を図 2 に示す。

図中の pH 2 曲線は 530nm に高いピークをもつ波形を示し、pH 3 はピークが若干長波長シフトし吸光度は半減した。pH 4 ではピークはさらに低下し、pH 5 と 6 においては 530nm のピークはほぼ消失した。そして pH 7 になると再び吸光度が増加しピークは長波長シフトしている。このような変化はアントシアニン特有の pH による溶液変化⁶⁻⁷⁾を示しており、片面紫蘇の主色素はアントシアニンであることを示している。なお、図中の何れの曲線も 380nm より短波長の紫外域ではオーバースケール

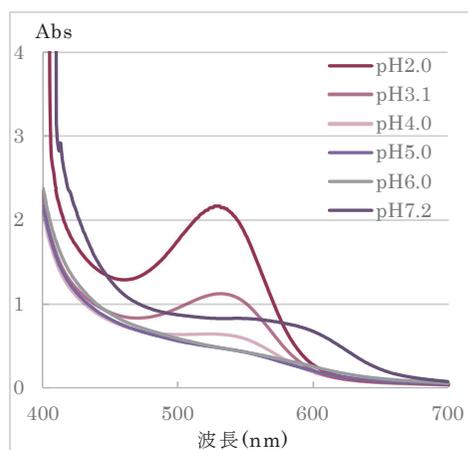


図 2 紫蘇抽出液の吸収スペクトル (pH 変化)

し、量的には不明であるが主色素以外の成分が多く含有することが認められた。

pH 2 に調製した抽出液で染色した未処理の絹、綿、レーヨンの測色結果を図 3 の K/S- λ 曲線に示す。なお、比較のため抽出液 pH 3 と 4 の染色絹布も加えている。

図中の絹曲線は 540nm にピークをもつ曲線で、pH 4 < 3 < 2 の順にピークの K/S 値は高く pH が低いほど色素が多く吸着することがわかる。また、曲線には 540nm にピークが表れるも短波長側 480nm 付近のバレーが浅く、紫外域の 380nm 付近で大きく増加しているため染色布は目視では黄味の鈍桃色を呈し、共存色素フラボノール類の影響が強いことが窺える。一方、綿とレーヨンの曲線は大きく低下し、ピークもほとんど表れず無色に近い。このように、色素シソニンには絹には比較的染着するが、セルロース繊維に対しては染着が困難なことを確認した。

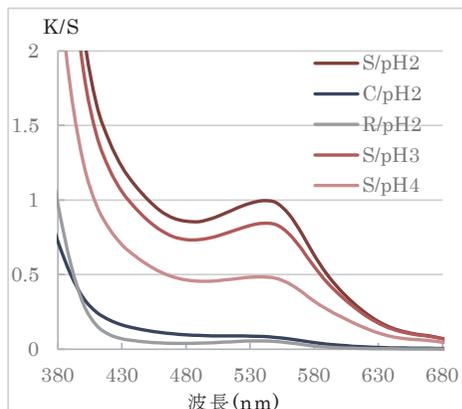


図 3 絹、綿、レーヨンの K/S- λ 曲線
絹 (S)、綿 (C)、レーヨン (R)、
40℃/60 分

3-2 抽出液中の共存色素の分離

片面紫蘇の抽出液中の主色素以外に共存する色素類を除くため、吸着材としてセルロース繊維の綿とレーヨンを用いて分離を試みた。綿とレーヨンの添加量を変えた冷蔵 7 日浸漬後の残液吸収スペクトル曲線を図 4 に示す。図中の 7 曲線は類似しており、短波長側 350~400nm においても無添加より試料浸漬液の方が若干低下するも僅差で添加量の差もほとんど表れなかった。また、加温 50℃、60 分で同試料を振とうした結果も同様の結果となりほとんど変化は認められなかった。

セルロース繊維による共存色素の吸着は明らかな効果が表れなかったため、抽出前

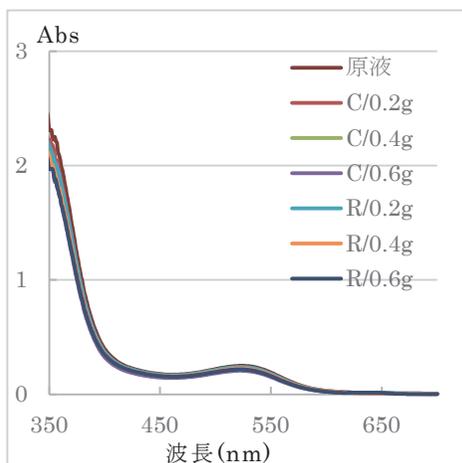


図 4 セルロース吸着残液の吸収スペクトル曲線
綿 (C)、レーヨン (R)、pH 2/冷染
7 日

の乾燥葉を 40℃ 湯洗後にマレイン酸抽出を行った場合について調べた。それらの吸収スペクトル曲線を図 5 に示す。

図中には湯洗液と湯洗後の抽出液そして KLC 処理綿浸漬後の溶液曲線も同時に比較した。原液と KLC 処理の曲線は 530nm にピークをもつ類似波形を示すが、湯洗液は可視域にピークは表れず短波長域の吸収はオーバースケールし茶褐色を呈した。また、湯洗後のマレイン酸抽出液は原液や湯洗液に比べ短波長域の吸収は大きく減少するが同時に可視部吸光度も大きく低下した。

なお、KLC 処理剤は負イオン色素が吸着可能な処理であるが、原液同様に紫外域の吸収が高く本実験では効果は表れなかった。そこで、抽出時の染材量に注目し、今までの抽出量 25g を 10g および 7g に減量し、抽出後の残渣を強く絞らないよう配慮した。この抽出液の吸収スペクトルを図 6 に示す。3 曲線の可視域の波形は類似しているが、25g に比べ減量の 2 曲線は 370nm 付近にピークが表れ、この付近に吸収をもつ色素類が減少していることが窺える。

今回のセルロース吸着材による共存色素の分離では明らかな効果が得られなかったが、抽出量の加減により共存色素の減少が可能となることが示された。

3-3 スルホン化染色布の K/S-λ 曲線

スルホン化修飾によりどの程度の染色表面濃度が得られるか綿と絹で比較を行った。スルホン化に使用したフェノール樹脂の構造を図 7 に示す。

図 8 (a) と (b) は綿と絹の未処理と処理布の 40℃、60 分染色と冷染 7 日の K/S-

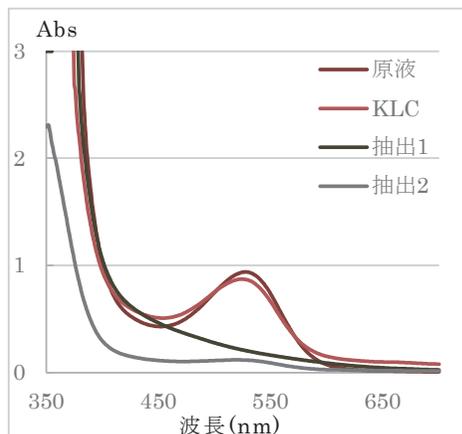


図 5 湯洗後抽出液の吸収スペクトル曲線
抽出 1：湯洗液、抽出 2：湯洗後抽出液、KLC：KLC 2g 処理、pH 2/冷染 7 日

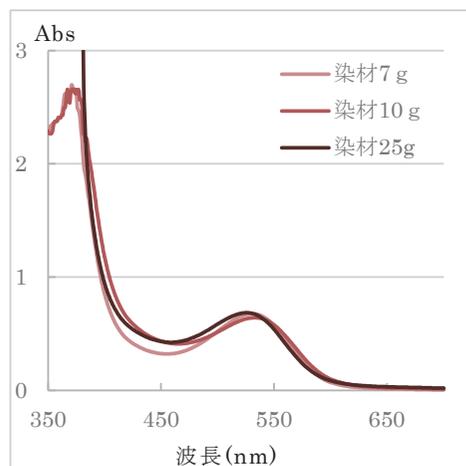


図 6 抽出液の吸収スペクトル曲線 (染材量変化)

λ 曲線である。図 (a) から明らかなように、未処理綿は最も淡色であるが、スルホン化によりピーク波長の K/S 値は約 7 倍と増大した。それに対し絹は最も K/S 値が高い未処理曲線に比べスルホン化絹は大きく低下しており、ピーク波長も僅かに短波長シフトした。また、未処理絹とスルホン化絹の波形を比べると綿は絹より K/S 値は低いが、460nm 付近のバレーがやや深く色目が鮮明なことが窺える。

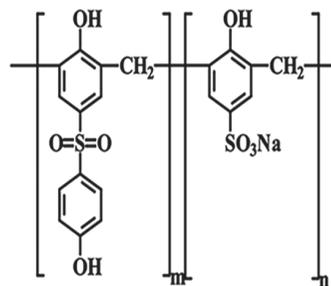


図 7 カチオン可染化フェノール樹脂⁸⁾(phenol sulfonic acid resin)

図 8 (b) においてスルホン化綿は図 (a) 同様に未処理より K/S 値は増加し 40℃ 染色よりもさらに高くなった。一方、スルホン化絹は最下に位置しほぼ未染着なのに対し、未処理絹の K/S 値は 40℃ 染色より 3.5 倍ほど増加し色目はさらに深くなった。

以上のように、綿は未処理では色素シソニンが未吸着であるが、スルホン化により染着は可能となり比較的鮮明な色目が得られること、また、染色温度は絹と綿では明らかに異なり、スルホン化絹は 40℃ 以下ではほとんど未吸着であるが、綿は 40℃ でも吸着するも冷染の方がより高い染色表面濃度が得られた。

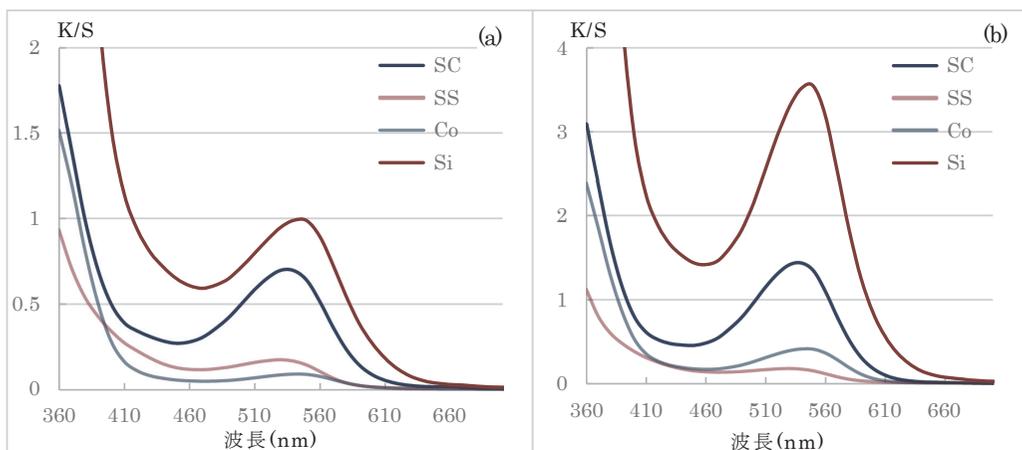


図 8 スルホン化染色布の K/S-λ 曲線

スルホン化綿 (SC)、スルホン化絹 (SS)、未処理綿 (Co)、未処理絹 (Si)、染色 40℃ / 60 分 : (a)、冷染 7 日 : (b)

3-4 スルホン化綿の染色時間および塩添加の影響

染色条件の詳細を得るため、スルホン化布の染色時間について検討した。図 9

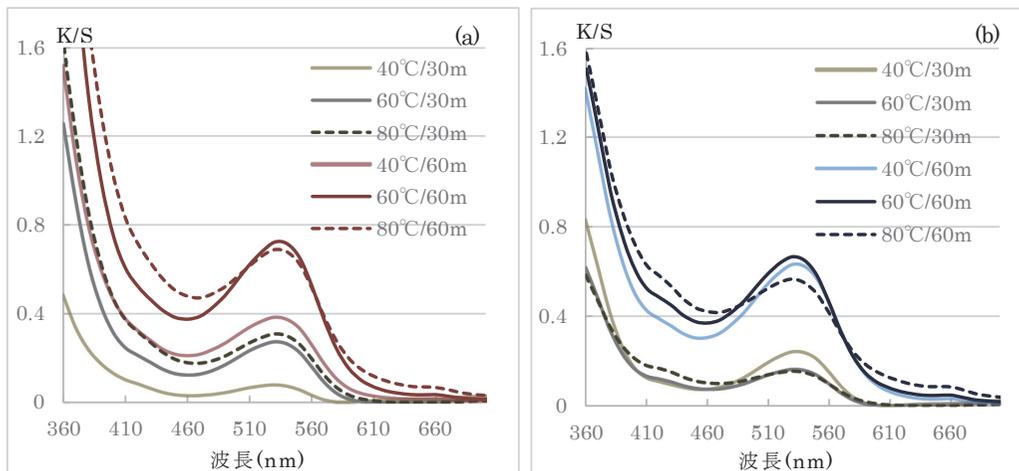


図9 スルホン化染色布のK/S-λ曲線
 染色：40、60、80℃／30、60分、スルホン化絹 (a)、スルホン化綿 (b)

(a) と (b) は、スルホン化綿と絹の40、60、80℃における染色30および60分のK/S-λ曲線である。図(a)のスルホン化絹は、染色30分よりも60分のK/S曲線が高く表れ、60分では加温による吸着増加が明らかで60℃と80℃は類似するも60℃の方が460nm付近の吸収が低く色目はやや鮮明である。一方、(b)のスルホン化綿もK/S曲線は30分に比べ60分は約3倍と高く、60分のK/S値(ピーク波長)は80 < 40 ≒ 60℃の順となり40と60℃は近接しているが、色目は40℃の方が僅かに鮮明となった。なお、80℃は絹同様ピークはやや低下し400~470および570nm以上において吸収増加が見られ、やや色目は鈍くなった。

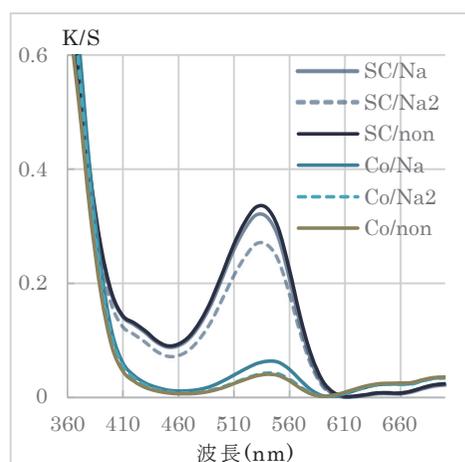


図10 スルホン化綿のK/S-λ曲線(塩添加)
 染色：40℃／30分、無添加(non)、NaCl(Na)、Na₂SO₄(Na₂)、スルホン化綿(SC)、未処理綿(Co)

このように、スルホン化絹、綿共に時間的には60の方が吸着は増加し色素の変化もほとんど見られなかった。また、絹は加温により顕著に吸着が増加するのに対し、綿はあまり変化がないのは繊維の組成と色素との結合力の強さによるもので、綿は加熱により繊維内に吸収された色素が外れやすく溶液中に戻る事が考えられる。

次に、スルホン化綿の染色時における塩添加の影響を調べた。結果を図10のK/S- λ 曲線に未処理布と比較して示す。塩類は塩化ナトリウム (NaCl) と硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) の2種を用いた。図から明らかなように、スルホン化綿のK/S曲線は未処理綿に比べK/S値は約6倍高い。しかし、塩添加において未処理はNaCl添加により僅かに増加するが、スルホン化綿のピーク波長のK/S値は $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} \approx$ 無添加の順となりNaClは無添加とは僅差で、 Na_2SO_4 はそれよりも低下し、塩による吸着効果は認められなかった。これは、繊維表面がスルホン基と色素カチオンの結合により電荷的に中性化することで電解質の近接が減少したことが推測できる。

3-5 スルホン化染色媒染布のK/S- λ 曲線

スルホン化により綿布は色素シソニンの染着が可能であることを確認したが、溶液中への色素の脱落を考慮し染色綿布の湯洗および洗剤洗浄後の色目の変化を調べた。結果を同じセルロース繊維の和紙と共に図11のK/S- λ 曲線に示す。

図中の洗浄前の曲線のピーク波長のK/S値は綿より和紙が高く表れるが、湯洗後のそれは大きく減少し、和紙は洗浄前のK/S値は高いものの組織が粗いため容易に脱落することが窺える。さらに、洗剤洗浄後は2曲線共にピークはほぼ消え湯洗よりも脱落は顕著であった。

このように、スルホン化染色綿は、湯洗では色目が比較的保持できるが洗剤洗浄では極めて弱いことが明らかになった。そこで、スルホン化染色綿をアルミ、銅、スズの3種の金属で後媒染し、それらの洗剤洗浄前後の色目を比較した。図12に3種の媒染布および洗浄後のK/S- λ 曲線を示す。媒染金属の溶液pHはそれぞれアルミ：pH 4.4、銅：pH 5.8、スズ：pH 2.3であった。図に示すように各媒染布は色変化が明瞭に表れ、染色原布はピーク波長530nmの桃花色であるが、媒染後にアルミは570nmにピークシフトし灰色を、銅は400nmと590nmの2ピークをもつ緑褐色、スズは565nmにピークをもつ灰紫を呈した。一方、洗浄後のアルミはピーク波長のK/S値はやや増加するも、銅は僅かに減

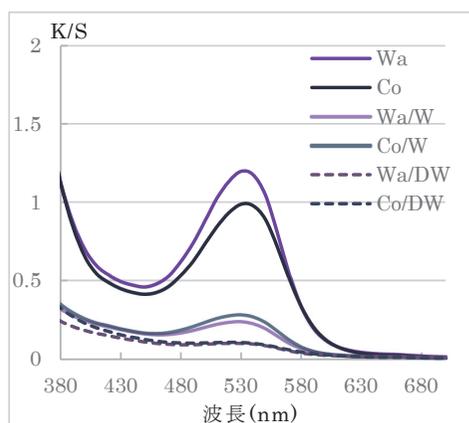


図11 スルホン化綿布の洗浄前後のK/S- λ 曲線
和紙 (Wa)、綿 (Co)、湯洗 (W)、洗剤洗 (DW)、洗浄：40℃/30分

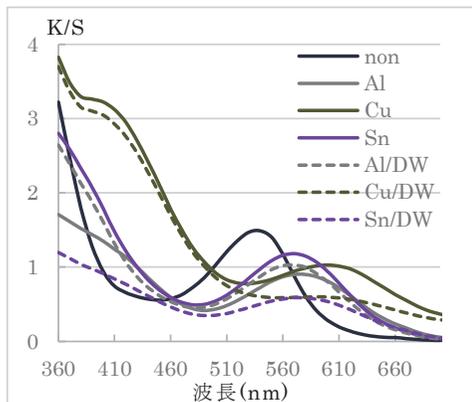


図 12 スルホン化後媒染綿布の K/S- λ 曲線
無媒染 (non)、アルミ (Al)、銅 (Cu)、
錫 (Sn)、媒染：40℃/30分、洗浄：
40℃/30分 (DW)

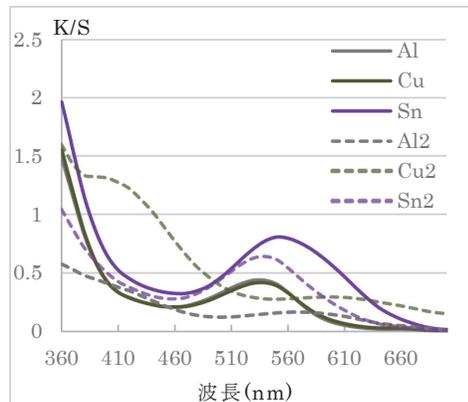


図 13 スルホン化先媒染綿布の K/S- λ 曲線
先媒染：アルミ (Al)、銅 (Cu)、錫
(Sn)、再媒染：アルミ (Al2)、銅
(Cu2)、スズ (Sn2)

少、スズのそれはほぼ半減した。しかし、図 11 に示した無媒染の洗浄後曲線に比べると何れも比較的堅牢で色目は保持されていることが窺える。

以上により、スルホン化綿の後媒染による色変化を確認したが、先媒染による影響の如何についても検討を行った。スルホン化綿を 3 種の金属で処理後に染色した K/S 曲線並びに先媒染染色後の再媒染も加えて図 13 に示した。

結果として、先媒染では何れの色目も後媒染よりも K/S 値は低下し、スズのみ淡紫に変化するが他は淡桃色で色変化は認められなかった。しかし、再媒染を行うとアルミとスズには目立つ色変化はなく、銅のみ淡緑褐色に発色した。この変化はスルホン化絹に対しても同様の結果を示したことから、スルホン化布の先媒染はスズ以外はほとんど効果がなく後媒染が適していることが明らかになった。

3-6 スルホン化染色媒染布の日光堅牢度

絹、綿、和紙染色媒染布の日光堅牢度を自然露光法により調べた。結果を表 1 に示す。表に示すとおり媒染絹布は 3 種の金属とも無媒染より比較的堅牢であるが、綿と和紙は銅のみ良好で他の金属は弱いことが示された。この試験結果から紫蘇染色における銅後媒染は 3 試料とも堅牢であることを確認した。

表1 スルホン化染色媒染布の日光堅牢度
無媒染 (non)、後媒染：アルミ (Al)、銅 (Cu)、スズ (Sn)

Metal	silk	cotton	washi
non	2	1~2	1
Al	2~3	1~2	1~2
Cu	4~5	4	4~5
Sn	2~3	1	1

4. 結 語

本報告では、スルホン化修飾した綿の染色性を中心に検討を行った。一般的に植物色素はセルロース繊維に吸着するのは困難と言われているが、繊維表面のスルホン化処理により染色は可能となり同処理の絹布よりも比較的鮮明な色目が得られた。

染色条件について、スルホン化絹では高温染色が向いているのに対し綿は低温の方が吸着は良好で高い表面濃度が得られ、低 pH において長時間の浸漬でも色素は安定であった。また、染色時における塩の添加は塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムの両者ともほとんど効果は表れなかった。

スルホン化布染色後の後媒染によりアルミは灰色、銅は緑褐色、スズは灰紫と色目に差が表れ、これらの染色媒染布を中性洗剤で洗浄しても、無媒染の場合のように顕著な色素の脱落は見られず、洗濯堅牢性は比較的安定であることを確認した。また、スルホン化布の先媒染染色においてはスズのみ紫味に変化したが、それ以外は色変化は認められず先媒染は適していないことも明らかになった。

最後に、絹、綿、和紙染色媒染布を用い日光堅牢度試験を行った結果、何れの試料も銅後媒染のみ堅牢性は良好であった。

以上のように、片面紫蘇のスルホン化による綿の染色方法は植物染料染色における一端を担えることが示された。

文 献

- 1) 薬草と花紀行のホームページ (shop-pro.jp)
- 2) 林孝三「植物色素」p. 6, 養賢堂 (1991)
- 3) <http://www.kiriya-chem.co.jp/tennen/shiso.html>
- 4) 「覚誉会」繊維染色研究所論文集「葆光」No. 33 (2022)
- 5) Jpn. Women's Univ. J. Vol. 58 (2011)

- 6) 「染料と薬品」 Vol. 38、No. 4、pp. 84-95 (1993)
- 7) 日蚕雑、Vol. 71 (1)、pp. 27-31 (2002)
- 8) <https://konishi-chem.co.jp>

謝 辞

本研究において紫蘇の採取等にご協力いただきました（公財）覚誉会「キャンピング指月林」のスタッフの皆様にお礼申し上げます。

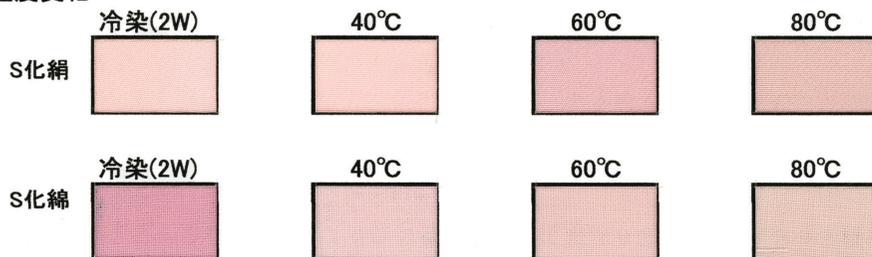
「紫蘇」染色サンプル

スルホン化



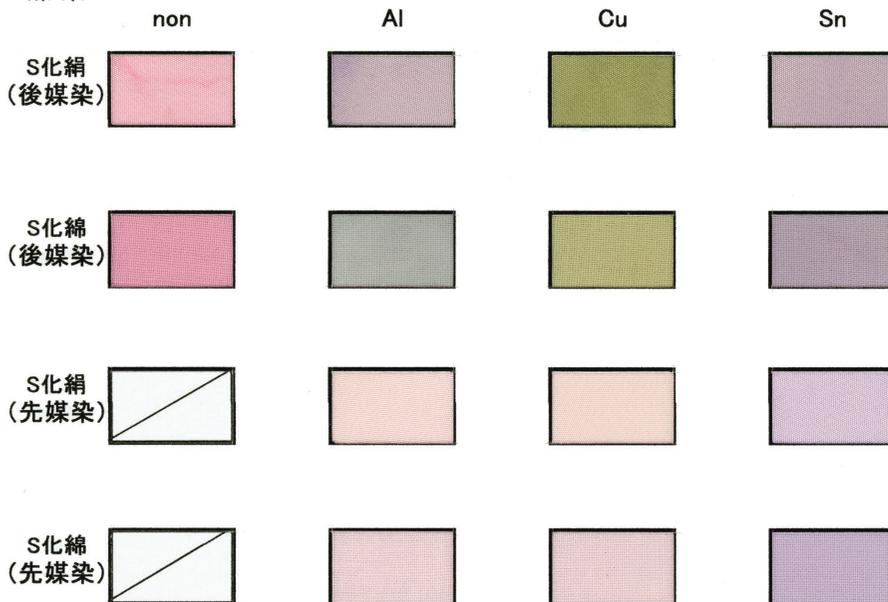
染色 40°C、60分(pH2)

温度変化



染色60分(pH2)

媒染



染色(pH2)、絹:60°C/60分、綿:冷染2W
媒染 40°C、30分

ハイノキの葉を媒染に用いた染色の研究（その2）

麓 泉

1. 緒 言

前報は、コチニールで羊毛布を染める場合におけるハイノキの葉による媒染効果について葆光32号で述べた。本報では、羊毛布の植物染めにおける媒染材として、インドネシア産のハイノキ (*Symplocos cochinchinensis*) の葉（粉末）と、自宅植栽の和種ハイノキ (*Symplocos myrtaces*) の葉の乾燥粉末を用い、コブナグサ、茜カルス、ムラサキカルスで羊毛布を染めて、それぞれの媒染材による顕色性を比較した。その際に用いた和種ハイノキの葉は、生葉を乾燥した粉末で薄緑色をしていたが、インドネシア産ハイノキの葉は粉末状で枯葉色をしているので、落葉した枯葉を集めて粉にした製品であると思われる。

そこで本報では和種ハイノキの葉を、インドネシア産のものと同様と考えられる採取条件にするために、2021年の12月に落葉した枯れ葉も実験に加えることにした。和種ハイノキは常緑樹であり、一年を通じて古い葉が部分的に落葉するが、初冬期には比較的多くの枯れ葉が落ちる。

媒染には、染色前におこなう先媒染、染色中におこなう中（なか）媒染、染色後におこなう後媒染の三方法があるが、植物の媒染材を用いる場合は先媒染が多いので、本研究においても先媒染とする。

媒染の目的は、色出し（顕色）のほかに、水洗や光褪色に対する染色堅牢度の向上を意図しておこなわれるが、手洗いのみがおこなわれていた過去の時代は、現代のような厳しい規格もなく、色落ちすれば再染色をするのが常道であって、洗えば色が出るのが普通とされた。したがって、洗濯機が登場した際においても、色物と白物は分別して洗うのが家事の知恵として受け継がれていた。

また、羊毛製品は自宅洗いをせず、冬場の弱い日光にしか当たらない場合を想定しているため、差し当たっての媒染効果の検証は顕色性のみに限定した。

2. 実 験

2.1 材料

試 布：前報の昆虫染料による染色実験と同様に、羊毛メルトン（ナイロン混10%）を被染布とした。

媒染材：媒染用のハイノキは、さきに述べたように、前報でも用いたインドネシア産のハイノキの葉（粉末）と、自宅植栽の和種ハイノキの葉とした。インドネシア産のハイノキの葉は、ヒマラヤ地方の原住民の染織にまつわる実態を調査されている北川美穂博士が、ネパールで入手された市販品で、その地方における需要が多いために業者が持ち込んだものと思われる。前述したように枯葉色の乾燥した粉状であるから、採取される時期が同様な状態の場合と、異なる時期の場合との媒染効果を比較するために、和種ハイノキの葉は、緑葉の乾燥粉と、初冬に落葉した枯葉の乾燥粉を試料とした。乾燥した葉には樹脂分が含まれ、回転式ミルサーは粉末化の効率が悪いので乳鉢で搗りつぶしたが、大量の乾燥葉を粉末化するにはボールミルを用いると効率が良いであろう。

染材：(1) コブナグサ

黄色染めの身近な材料として、日本で古くから用いられてきたコブナグサを使用した。コブナグサは八丈刈安とも称せられ、伊豆、八丈島の特産品である黄八丈を染める原料であるが、このコブナグサを自宅の庭で栽培して、今秋の10月に枯れ草状になった状態のものを刈り取り、乾燥保存したものを用いた。



写真1 コブナグサ

(2) アカネカルス

古来から本邦で用いられたアカネには、ニホンアカネ（日本茜）、クルマバアカネ（車葉茜）、オオアカネ（大茜）などがあるが、今回は均一な材料を選ぶために日本茜由来のカルスを使用した。カルスは、かつて旧三井石油化学(株)の生物化学研究所が製造実験に成功していた。その際、共同実験をしていた著者が、冷蔵庫内で現在まで保管していたので、本報の実験に使用した。

(3) ムラサキカルス

前記、アカネカルスと同時期に旧三井石油化学(株)の生物化学研究所が開

発したもので、それから得られたムラサキエキスは、植物染料専門業者である田中直染料店から市販された時期があったほど、植物染料界では知られた存在となっていた。著者はその時期にカルスを多量にメーカーから入手して冷蔵庫内に保管していたので、本報の実験に使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 媒染

被染布の50倍量の水に、25% owf（被染布の重量に対する%）の媒染材を加えて10分間煮沸し、媒染浴とした。すなわち、4枚の被染布（10g）に対して、2.5gのインドネシア産ハイノキの粉末、あるいは、自家植栽ハイノキの粉末を500mlの水で10分間煮沸し、ステンレス製の目の細かいネット（台所用のダシ濾し）で濾して媒染浴とした。媒染操作は80℃で20分間とし、水洗せずに陰干しした。

2.2.2 染色

(1) コブナグサによる染色

被染布と同重量の乾燥したコブナグサを、被染布重量の100倍量の水と共に2時間の加熱沸騰をおこない、篩目の細かいステンレス製ネット（台所用のダシ濾し）で濾過して染色液とした。

この液に媒染済みの被染布を入れ、80℃で20分間染色したのち、その後は徐冷して40℃付近で水洗し、陰干しした。

(2) アカネカルスによる染色

被染布の半量のカルスを400倍量の水に入れ、80℃で2時間の色素抽出をおこなった。抽出後はステンレス製ネットを用いて抽出液を濾しとり、染色液とした。

この液に媒染済みの被染布を入れ、50℃付近から除熱して80℃に達したら、10%クエン酸水溶液を滴下してpHを4とし、20分間の染色をおこない、その後は徐冷して40℃付近で水洗し、陰干しした。

(3) ムラサキカルスによる染色

被染布の半量のカルスを約40倍量の無水エタノール中に入れ、室温で一週間放置して色素を抽出し、ステンレス製ネットで濾過した。

抽出した液に水を加えてエタノール20%の染色液とし、媒染済みの被染布を入れて60℃、20分間の染色をおこない、水洗して陰干しした。

3. 実験結果、および考察

写真2に染色布を示した。また、染色布表面色を携帯型測色計 COLORREADER CR13（コニカミノルタセンシング製）で測色し、JISZ8729で規定されている色の三刺激値 $L^*a^*b^*$ 値を算出して、その数値を表1に示した。

L^* は、明度を表し、 a^* は+値が赤色値、-値が緑色値、 b^* は+値が黄色値、-値が青色値を表す値である。

また、JISでは、 $[(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ の値を、色み（彩り）を表す彩度 C^* 値としている。



写真2 染色布

コブナグサ染め

- ① 無媒染
- ② 和種ハイノキ緑葉乾燥粉による媒染

- アカネカルス染め
- ③ 和種ハイノキ枯葉乾燥粉による媒染
 - ④ インドネシア産ハイノキの葉による媒染
 - ⑤ 無媒染
 - ⑥ 和種ハイノキ緑葉乾燥粉による媒染
 - ⑦ 和種ハイノキ枯葉乾燥粉による媒染
 - ⑧ インドネシア産ハイノキの葉による媒染
- ムラサキカルス染め
- ⑨ 無媒染
 - ⑩ 和種ハイノキ緑葉乾燥粉による媒染
 - ⑪ 和種ハイノキ枯葉乾燥粉による媒染
 - ⑫ インドネシア産ハイノキの葉による媒染

表1のC*値をみて気付くのは、コブナグサ、アカネカルス、ムラサキカルスのいずれの染色布も、インドネシア産ハイノキの葉で媒染した染色布のC*値が、他の和種ハイノキ媒染による染色布のC*値よりも高い値になっていることである。これは、和種ハイノキの、いずれの採取時期の葉に比べても、媒染による顕色効果が優れているということで、インドネシア産の優位性が認められた。

表1 染色布表面の測色値

	コブナグサ	アカネカルス	ムラサキカルス
L*	① 74.7	⑤ 42.3	⑨ 28.8
	② 66.5	⑥ 41.5	⑩ 20.9
	③ 66.4	⑦ 38.6	⑪ 17.9
	④ 67.3	⑧ 37.3	⑫ 22.1
a* + (赤み) - (緑み)	① 3.8	⑤ 33.4	⑨ 11.2
	② 5.0	⑥ 36.0	⑩ 11.8
	③ 5.1	⑦ 33.8	⑪ 6.9
	④ 5.1	⑧ 42.0	⑫ 13.6
b* + (黄み) - (青み)	① 16.8	⑤ 27.4	⑨ -4.4
	② 32.9	⑥ 24.7	⑩ -3.9
	③ 42.6	⑦ 27.5	⑪ -2.7
	④ 67.0	⑧ 25.0	⑫ -9.3
C*	① 17.2	⑤ 43.2	⑨ 12.3
	② 33.3	⑥ 43.7	⑩ 12.4
	③ 42.9	⑦ 43.6	⑪ 7.4
	④ 67.2	⑧ 48.9	⑫ 41.5

(L*は明度、a*は+値が赤色値、-値が緑色値、b*は+値が黄色値、-値が青色値を表す値、C*値は $[(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ で、彩度を表す値である。)

和種ハイノキの葉による効果を採取時期別で詳しく検討すると、アカネカルスやムラサキカルス染めでは、乾燥緑葉よりも初冬に採取した枯葉乾燥粉によるL*値が低く、とくにムラサキカルス染において顕著である。それは、成長を終えた葉にタンニン成分が多く含まれているためではないかと思われる。

4. まとめ

ハイノキの葉の植物染めに対する媒染効果を、インドネシア産と和種ハイノキについて比較検討した。和種については採取時期を分けて、緑葉の乾燥粉末と、初冬に落葉した枯葉の乾燥粉末を比べた。用いた植物染料は、自宅植栽のコブナグサのほかに、アカネカルス、ムラサキカルスとした。その結果、インドネシア産ハイノキの葉による媒染が、いずれの場合においても最も彩度値が高く、顕色効果が大であった。

ハイノキの葉を媒染に用いた染色の研究（その3）

ハイノキの葉の成分別で見た媒染効果について

麓 泉

1. はじめに

「むらさきは、灰さすものぞ つばいちの…」という古歌がある（万葉集巻12）。「紫根染めには灰を使いなさい、椿の…」という意味だと解釈されているが、つばいちは「海石榴市（つばいち）」と言う市（いち）のことで、そこで売られている灰を使え、という意味だとする説もある。

東北地方では近年まで伝統的な紫根染めがおこなわれていて、「南部紫」として重宝されたが、その媒染にはサワフタギの枝葉の灰が使われた¹⁾。

京都地方でおこなわれた紫根染めには、クロバイ（別名クロミノニシゴリ）*Symplocos paniculata* (Thunb.) Miq. が使われていたようであるが、ニシゴリはハイノキ科のサワフタギの別名で、ハイノキが常緑樹であるのに対し、冬には落葉する。

何れにせよ、本邦の上代から染色の媒染に使われきた植物には、灰分中にアルミニウム成分があり、それらの灰を用いた灰汁が紫根染めや茜染めの媒染に効果があったと考えられてきているので、本報ではまず、ハイノキの葉のアルミニウムイオンの検定をおこなうことにした。

灰を用いる媒染の手法は中国から伝承されたように思われているが、一方で、海を遠く隔てた海外における伝統染色では、媒染用植物を灰にせずに、そのまま染液に投入する例が多い。たとえば、筆者が目にしたテレビ紀行の映像では、メキシコ先住民のオアハカ族が、野外で毛糸をコチニールで染めていて、傍らに生えている植物の葉を染め釜のなかに無造作にちぎって入れ、「中（なか）媒染」と称する技法で発色させていた。その植物が何であって、その成分の何が発色の役に立っているのかについては説明が無かったが、おそらく、その植物はサワフタギのようなハイノキ属で、葉に含まれている灰分のアルミニウムイオンが溶け出して媒染の役を果たしたのであろうと考えている。

本邦で媒染に賞用されてきた椿の葉は、硬くて水を撥くので、そのまま水に浸けて金属イオン成分を溶かし出すのは困難であり、焼いて灰にせざるを得ないが、ハイノ

キの葉も、サワフタギの葉のように軟らかではない。

ハイノキ属の植物は、東南アジアでもよく使われているようで、その地域を巡って諸民族の生活様式を研究されている北川美穂博士が、ネパールの市場で販売されている媒染用のインドネシア産のハイノキ (*Symplocos cochinchinensis*) の葉を入手された。その粉状の葉を少しいただいて、自家栽培の和種ハイノキ (*Symplocos myrtaces*) の葉と媒染効果を比べるために、羊毛布を媒染し、コブナグサ、茜カルス、ムラサキカルスで染めて顕色性を比較する実験を前報でおこなった結果、ムラサキカルスで染めた場合に、インドネシア産ハイノキを媒染に用いると、最も彩度効果が優れていた²⁾。

その際の実験では、和種ハイノキの秋の枯葉を媒染に用いると、ムラサキカルス染めの明度が低下して黒ずんだ色になった、という結果も出ていたが、その原因については確かめていなかった。

そこで本報では、それらハイノキの葉の成分について、金属イオン（とくにアルミニウムイオンと鉄イオン）の含有量を調べ、顕色効果との関連づけをおこなうことを試みた。また、それとともに、媒染材の有機成分であるタンニン酸が、媒染発色に与える影響についても調べる実験をおこなった。

2. ハイノキの葉に含まれる金属イオンの分析

被検液は乾燥したハイノキの葉の粉、0.4g を 100ml の水に入れ、酢酸酸性 (pH 4) として 30 分間の煮沸を行い、濾過した液を試料液とした。

2.1 アルミニウムイオンの簡易定量検査

定評のあるドイツ・メルク社の Al^{+3} イオン定量用のキットを用いることにして、在東京のメルク株式会社からネット購入で取り寄せた。

検査手法の概要は、キットに在中しているテスト用のガラス容器に、酢酸酸性とした被検液を 5ml の標線まで入れ、「テスト試薬 1」（強アルカリ苛性液）を 1 滴添加して振り混ぜ、pH 13 の強アルカリ性被検液とする。次に、テストスティックの先端部分（赤い試験剤が塗り付けてある部分）を被検液に浸し、引き上げて「テスト試薬 2」の 1 滴を、その先端部分に滴下し、変色した赤色の濃度を円筒型のスティック容器外壁の比色表と見比べて、被検液中のアルミニウムイオン含有量を読み取ることに
よる比色法で、「半定量テスト法」と称されている。

2.1.2 分析結果

写真1にアルミニウムイオンの半定量テスト結果を示す。

試料液の濃度は、何れも 0.5g/100ml である。

写真1の結果を見ると、aのインドネシアハイノキは、ほぼ250mg/lのアルミニウムイオンを試料液中に含んでいて、非常に高濃度であることがわかる。それに対して、bの和種ハイノキ（春型）は、格段的に濃度が低く、50mg/lと25mg/lの間にあつたので、35mg/lと推定した。cの和種秋型は、写真ではbの和種春型とほぼ同じにみえるが、目視では若干、濃度が高く見えたので、40mg/lと推定したが、試料濃度がa、bの場合のおよそ2/5の試料濃度であった。したがって、5/2倍の数値を掛け合わせて、100mg/l濃度と推定した。

試料液濃度が0.5g/100mlで、aのインドネシアのハイノキの試料液がそのなかに250mg/lの Al^{+3} イオンを含んでいるとすると、100mlの試料液中には25mgの Al^{+3} イオンを含んでいることになり、試料1g中に含まれる Al^{+3} イオンは50mgという計算になって、試料中には0.5%の Al^{+3} イオンが含まれていることになる。同様な観測と計算をおこなうと、和種ハイノキの春型は0.07%、秋型は0.2%となった。

2.2 鉄イオンの簡易定量検査

前項の2.1で得た同じ試験液を、鉄（Fe）イオンの半定量試験にも供した。

この検査には、ドイツMACHEREY-NAGELの Fe^{2+}/Fe^{3+} イオン用の試験紙を用いた。この検査はテスト用スティックの先端部分（白い試験剤が塗りつけてある）を、被検液に浸し、引き上げて先端部分の白色の変化を円筒のスティック容器外壁の比色表と見比べて、被検液中の鉄イオン含有量を読み取った。その結果を写真2で見ると、インドネシアハイノキのa試料が灰色となり、c試料の和種秋型がそれに次い

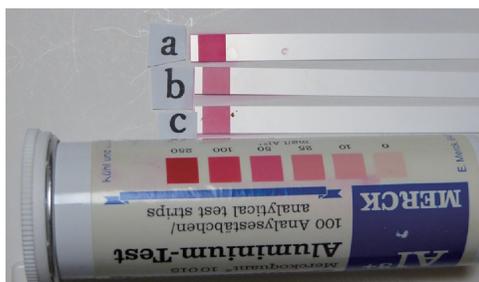


写真1 アルミニウムイオンの半定量試験結果



写真2 鉄イオン (Fe^{2+}/Fe^{3+}) の半定量試験結果

表1 ハイノキの葉中の金属イオンの分析結果 (%)

	インドネシア産 ハイノキ	和種ハイノキ	
		春型	秋型
アルミニウム (Al ³⁺)	0.5	0.07	0.2
鉄 (Fe ²⁺ /Fe ³⁺)	0.04	0	0.05

で a の半分程度の灰色になったが、b 試料の和種春型はほとんど変化が無かった。

a の灰色は 2mg/L の範囲内であったので、a を 2mg/L、b は 0 (無鉄)、c は 1 mg/L と査定した。したがって、a 試料のインドネシアハイノキは、0.5g/100ml の試料液中に Fe²⁺/Fe³⁺ を 2mg/L 含んでいるのであるから、試料が 1g であれば、その 2 倍の 0.4mg となる。したがって、a 試料には 0.04% の鉄分が含まれる。和種秋型の c 試料には、a 試料の半量程度の 0.02% とするところを、アルミニウムテストの場合と同様に、試料濃度に応じた 5/2 倍の数値を掛け合わせると、0.05% の鉄分が含まれるという分析結果になった。

これらの金属イオンの分析結果をまとめて、表 1 に示した。

3. 媒染および染色

これら、ハイノキの葉に含まれるアルミニウムイオンや、鉄イオンが植物色素の媒染にどのような効果を与えるか、について、ムラサキカルスを用いて比較染色をおこなった。

また、木本植物の組織には、多かれ少なかれ、タンニン質が含まれており、タンニンを多く含む植物は黒染めに利用されている。ハイノキの葉のタンニン組成は明らかではないが、タンニン質の影響が染色にどの程度の影響を及ぼすかについても予知して置く必要があると考えた。

被染布は、前報 (葆光 32 号) で報告の「コチニール染色」に用いた布と同じ羊毛メルトン (ナイロン混 10%) である。

以下、媒染に用いた「和種ハイノキ」は、すべて秋型の葉とし、乾燥して乳鉢で粉状に粉碎したものを用いた。

3.1 媒染

ハイノキによる媒染は、被染布の 50 倍量の水 (浴比 1 : 50) に、ハイノキの葉の粉末 25% owf (被染布の重量に対する%) を加えて 20 分間煮沸し、ステンレス製の

目の細かいネット（台所用のダシ濾し）で濾して媒染浴とした。媒染操作は 80℃で 40 分間とし、水洗せずに陰干しした。

タンニン媒染は、日本薬局方タンニン酸の 0.1% 水溶液を用い、浴比 1 : 50 で、70 ~ 75℃、1 時間の処理をおこない、水洗せずに陰干しした。

アルミニウム媒染は、1% 明礬水溶液を用い、浴比 1 : 50 で 70℃、3 時間の処理をおこない水洗して陰干しした。

鉄媒染は、塩化第二鉄の 0.1% 水溶液を用い、浴比 1 : 50 で 70℃、3 時間の処理をおこない、水洗して陰干しした。

3.2 染色

染料には、ムラサキ染めの色素を用いることとして、ムラサキの細胞培養で得られているムラサキカルスを使用した。このカルスは、往年に旧三井生物化学研究所で開発され、筆者も利用研究に携わっていたので、当時のカルスを冷蔵保存していた。

被染布の半量のムラサキカルスを約 40 倍量の無水エタノール中に入れ、室温で一週間放置して色素を抽出し、ステンレス製ネットで濾過した。

抽出した液に水を加えてエタノール 20% の染色液とし、媒染済みの被染布を入れて 60℃、20 分間の染色をおこない、水洗して陰干しした。

染色布の写真を写真 3 に示す。

写真 3 で示されている①の鉄媒染による染色布は、③の未媒染で染めた色よりも L* 値が低く、暗くなっている。C* 値も低いので彩度の乏しい色になっている。鉄イオンとムラサキ色素がキレートした色は黒であるから、その影響であろうと思われる。②のタンニン酸媒染染色布は、C* 値が最も高く、a* 値の+ 値も最も高くなっているが、b* の- 値がそれに伴わず、紫色にはならない。このことは、タンニン酸とムラサキ色素の間に金属キレート結合が存在しないため、羊毛布の表面に吸着したタンニン酸が、ムラサキカルスの溶液中で紫色の発色を伴うことなく、赤色のムラサキカルスが吸着したままの状態であることを示している（因みに、染色前のタンニン酸媒染布の測色値は、L*79.4 a*6.4 b*9.9 であった）。したがって、タンニン酸が金属イオンと混浴になる場合は、金属イオンとの相互作用や、タンニン酸の羊毛布への吸着、タンニン酸と金属イオンの結合などがあって、金属イオンの羊毛への吸着を阻害することもあり得ると考えられる。④のアルミ媒染布は濃い紫色になった。a* 値よりも b* 値の絶対値が小さいというバランスになっていることが注目される。⑤の和種ハイノキ媒染では、その b* 値の絶対値がさらに小さく、L* 値も低いので、紫色の域か

ら外れた黒っぽい色になった。暗い色になったのは和種ハイノキに鉄分が多かったためであろう。⑥のインドネシア産ハイノキ媒染布は明るい紫色をしていて、④のアルミ媒染布の色を淡くしたような印象を与えている。

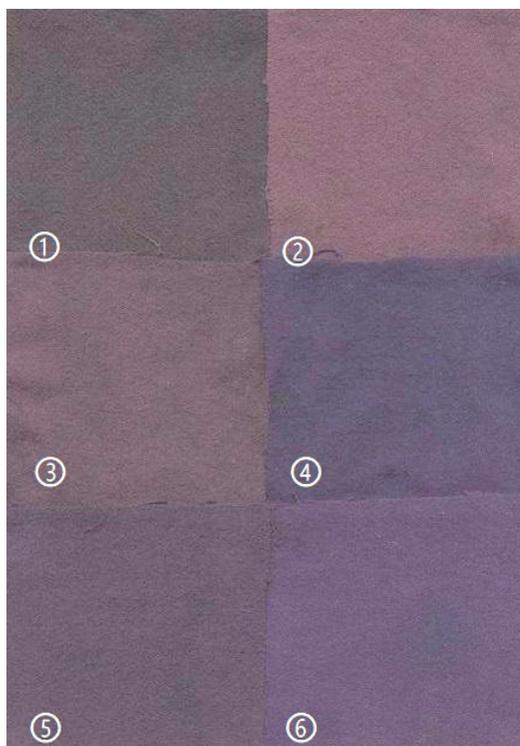


写真3 染色布

- ① 鉄媒染
- ② タンニン酸媒染
- ③ 未媒染
- ④ アルミ媒染
- ⑤ 和種ハイノキ媒染
- ⑥ インドネシア産ハイノキ媒染

染色布の表面色は、携帯型測色計のCOLOR READER CR13（コニカミノルタセンシング製）用い、JISZ8729で規定されている色三刺激値L*a*b*を測色した。

表2 染色布のL*a*b*値

	L*	a*	b*	C*
① 鉄媒染	21.7	8.8	-0.6	8.8
② タンニン酸媒染	26.4	21.4	-2.7	21.6
③ 未媒染	23.7	14.7	-2.2	14.9
④ アルミ媒染	20.5	12.4	-7.7	10.9
⑤ 和種ハイノキ媒染	20.6	10.9	-4.1	11.7
⑥ インドネシア産ハイノキ媒染	22.3	13.0	-8.2	15.4

注：L*は明るさを表す明度数値、a*は赤みの強さを表す数値で、マイナスa*値は緑みの強さを表す。b*は黄みを表す数値で、マイナスb*値は青みの数値を表す。したがって、a*値と-b*値が共に大であれば、紫みの数値が大となる。C*は色味の強さを表す彩度で、 $C* = [(a^2 + b^2)]^{1/2}$

表3 JIS 耐日光堅牢度

① 鉄媒染	2 級
② タンニン酸媒染	1 級
③ 未媒染	1 級
④ アルミ媒染	3 級
⑤ 和種ハイノキ媒染	3 級
③ インドネシア産ハイノキ媒染	4 級

これらの染色布の耐光堅牢度を調べるため、JISL 0841「日光に対する染色堅牢度試験方法」の第2露光法により、JIS ブルースケールと共に2月の快晴日に、露光5時間と9時間の直射日光暴露を行い、その結果の耐光堅牢を表3に示した。

未媒染染色布とタンニン酸媒染の染色布は堅牢度が低く、1級であったのに対し、2級に相当するのが鉄媒染染色布で、アルミ媒染と和種ハイノキ媒染による染色布は3級、インドネシアハイノキ媒染による染色布は4級の堅牢度であった。

JIS 耐光堅牢度は、1級から最高の7級までとなっていて、1階級上がるごとに堅牢度はほぼ倍増する。使用目的にもよるが、3級以上が商取引の対象とされている。

4. まとめ

ハイノキ科の植物は古来から洋の東西を問わず、天然染料による染色の媒染に用いられてきた。本報ではハイノキの葉の成分中の何が媒染に有効で、何が無効、あるいは妨害成分となるかについて調べるため、まず、ハイノキの葉中の金属イオンであるアルミニウムイオンと鉄イオンの分析をおこなった。その結果、インドネシア産ハイノキの葉には比較的アルミニウム成分が多く、鉄分が少ないが、和種ハイノキの葉には、アルミニウム成分が少なく、鉄分が多いことがわかった。次に、羊毛布を用いてアルミニウム塩と鉄塩による媒染と、インドネシア産、本邦種（和種）のハイノキの葉による媒染、また、植物中のタンニン成分の影響を考慮したタンニン酸による媒染などをおこなって、ムラサキカルスで染めた。その結果、ムラサキカルスの紫根色素とアルミニウムイオンとのキレートによる発色は紫色であるが、媒染された被染布の鉄イオンの存在は暗色化の原因になることがわかった。したがって、アルミニウムイオンを比較的多く含むインドネシア産ハイノキによる媒染をおこなって紫根色素で染めた場合は、紫色の発色が明らかに認められたが、和種ハイノキの葉には比較的アルミニウム成分が少なく鉄分が多いために紫色の発色が僅かな、暗い色になった。

また、タンニン酸による媒染では、羊毛布の表面にタンニン酸が吸着するので、ムラサキカルスで染めると、色素とタンニン酸の相互作用で色素が羊毛繊維表面にキレート発色をしないまま吸着することがわかった。したがって、ハイノキの葉の抽出成分にタンニン酸が存在した場合、金属成分とタンニン酸が吸着を競合して、金属媒染の妨害因子になり得ることが想定された。

文 献

- 1) 佐島直三郎ら；「南部むらさき」p15、(1981) 南部むらさき研究会
- 2) 麓 泉；本誌（同題目 その2）

《執筆者紹介》



(所長)

氏名 上 甲 恭 平
職歴 梶山女学園大学名誉教授
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 水彩画



(顧問)

氏名 麓 泉
職歴 元武庫川女子大学教授
称号 工学博士
専攻 染色学
趣味 園芸

2023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