

( 秋田大学教育学部  
研究紀要 (自然科学)  
50, 133—138 (1996) )

## 落の色素を用いた絹布の染色

石 黒 純 一

### Dyeing of Silk by Natural Dyes from Butterbur *Petasites japonicus*

Jyun-ichi ISHIKURO

(Received September 5, 1996)

#### Abstract

Butterbur *Petasites japonicus* is a familiar edible wild plant in Japan, particularly in Akita prefecture area. We have used the leafstalk part for a food, whereas disposed the lamina part as a useless material. Therefore, dyeing procedures were studied to reproduce the color of butterbur on silk fabrics by the dyes extracted from the lamina part. Further, these studies aimed at developing a teaching material in the environmental and local education at schools, too.

Fundamental green dyeing conditions were obtained. Removal of impurities by soaking from butterbur was indispensable in the extraction process. Alkaline extraction of dyes was effective at pH 12 or above. Acidity and temperature of dye-bath were dominant in the dyeing process. Dyeing at pH 5 gave the maximum dye exhaustion. Kinds and concentration of mordants decided the dyed colors in the mordanting process. Copper was the best mordanting metal for green coloration. Dyed color was similar to the raw butterbur; Muncell's HVC value was 5GY 5/2 (Yellowish-Green), CIE- $L^*a^*b^*$  value was  $L^*=49$ ,  $a^*=-9$ , and  $b^*=17$ . Color fastness on dyed fabrics was class 3 or above, which was tested for water, sweat, washing, and hot-pressing by the JIS methods. Those grades satisfied the practical uses, although, the fastness to mercury lump light was class 2 and remained the needs to improve. Fluorescent spectra on dyed fabrics showed the existence of chlorophyll molecules as a dye.

These findings suggested the colloidal chlorophyll molecules, separated from butterbur by the dissolution of cell wall and coagulated in the acidic solution at dyebath, binded to silk molecules through chelation with copper ion.

#### 1. 緒 言

落 (*Petasites japonicus*) は食用草本として日本においてなじみ深い。その大型品種であるアキタブキ (*Petasites japonicus* var. *giganteus*) は秋田県においては生産量は少ないものの、いわゆる名物品として親しまれ、学校教育現場においても郷土教材としての利用が望まれている<sup>1)</sup>。落

は地下茎植物でありその地上部分は葉柄部（茎）と葉身部（落の葉）とに区分される。葉柄は表皮を剥離した後食用とされるが葉身は廃棄されることが多く、その有効利用が期待される。そこで、葉身部の有効利用を念頭におきつつ学校教育における郷土・生活教材への活用をはかるため、落の葉身部分を用いた布の染色可能性について検討した。なお、教材として染色現象を利用することは、実験系の色相変化が生徒の興味を喚起させやすい点で有用な教材となりうることを先に示した<sup>2)</sup>。

落の含有色素成分については緑葉色を与える chlorophyll があるが、伝統的にみれば chlorophyll が染色に用いられることは少ない<sup>3)</sup>。一方、flavonoids 系色素として quercetin 類の存在が栗原ら<sup>4)</sup>により確認されており、通常の染色技法（色素抽出・媒染染色）に従って落抽出物による染色を行えば、quercetin 類による黄色染色物が得られることが予想される。しかしここでは教材としての染色をめざすので、いわゆる落の葉の緑色が布上に再現されることが望ましいと考えた。

従来、天然色素を用いた緑色染色には藍より得る blue と刈安や黄蘗より得る yellow の混色により green が発現され、単独で緑色を得るには生葉の擦り込みによる例が散見される程度である<sup>5)</sup>。最近、山崎により草木本色色素のアルカリ煎出による緑色染色技法が開発されているが、その染着機構や適用草木本種については不明な点が多い<sup>6)</sup>。

そこで本研究では、落葉身部よりの抽出色素を用いた布の緑色染色可能性を探り、適当な染色条件を検討するとともに、その染着機構を探ることを目的とした。

## 2. 実 験

試験染色における染色条件を表1に示す。実験に供した落は入手の容易さよりミズブキとし、春と秋に手形山（秋田市）から採取し冷凍保存しておいたものを使用時に自然解凍させて用いた。色素抽出液は細断した葉身部よりピーカー内で直火で煮出したものを晒布で濾過して得た。

染色は染色試験用絹羽二重白布を染液に所定条件下で浸漬することにより行った。ここで絹布を用いたのは、絹蛋白質が媒染金属や一部の色素に対して直接的に吸着能力を持つことを利用したいためである。色素の繊維上への固着は、染色布に金属塩媒染を施す後媒染によるものとし、所定の金属酢酸塩水溶液に染色布を浸漬することにより行った。染色→媒染は2回繰り返した。

色差計を用いて染色物より得た三刺激値  $XYZ$  により、Muncell 表色値として  $HVC$  を、CIE 表色値として  $L^*a^*b^*$  値を、また JIS-Z 8730 による色差値を求め、染色物の色相評価を行った。

染色物の堅牢度試験は水、汗、洗濯、光、ホットプレッシングについてそれぞれの JIS に準じた方法により行った。変退色等級は前述の色差値を用いて決定した。なお、光堅牢度は水銀ランプ光による fade-tester を用いて、試料と同時に光照射を行ったブルースケールの退色等級と比較して等級付けを行った。

表1 染色実験条件

試 料	季 節	春・秋
	保 存	冷凍
色素の抽出	葉身処理	細断
	浴 比	葉 (g): 水 (ml) = 1:100
	温 度	沸騰
	時 間	20分
	回 数	3回
	pH	7, 10, 12
染 色	浴 比	布 (g): 色素液 (ml) = 1:100
	温 度	沸騰, 70°C
	時 間	10分
	回 数	2回
	pH	3, 4, 5, 7
媒 染	浴 比	布 (g): 媒染液 (ml) = 1:100
	温 度	室温
	時 間	20分
	回 数	2回
	媒染金属	Al, Sn, Cu, Fe
	濃 度	0, 1, 5, 20 %owf

## 3. 結果および考察

表 2 染色条件と染色物の色

## 3.1 染色条件

草木本よりの煎出液（抽出液）を用いた染色は、一部の例を除き、抽出染液に布を浸漬する染色工程と、金属塩水溶液に布を漬ける媒染工程とに分かれる。そこで、基本的な染色処方スクリーニングするため、(1) 抽出浴の pH、(2) 媒染剤の種類と濃度、(3) 染浴の pH、についてそれぞれの水準を変えて試験染色を行った。染色結果を Muncell 表色値を用いて表 2 に示す。また表には、目的色である落の生葉（刈り取った直後の葉身部分）の値（平均値）を併せて示した。落葉色を発現する緑色染色の観点より表を見ると、(1) 色素の抽出条件は、水抽出よりはアルカリ抽出の方が適しているといえた。抽出後の葉身の状態を比較すると、アルカリ抽出後の葉身の溶解が著しく、細胞壁の溶解に伴う色素の溶出が生じたものと考えられる。また、抽出液 pH 値としてはより高いほうが効果的である。(2) 媒染金属の種類は銅が適していた。伝統的な草木本染色においては明礬 (Al, K イオンを与える) や灰汁 (Ca, Mg, Mn, Al イオンを与える) による媒染が行われ、銅は“あお明礬”により蘇枋の赤紫媒染に用いられている程度である<sup>9)</sup>。一方、近年では柃檀や葛の銅媒染による黄緑色の発色が山崎により見出されている<sup>9)</sup>。(3) 染液を酸性にすると染着量が増大したが、pH = 3 では染料が析出して染着量を下げ、pH = 5 が良好な緑色を与えた。蛋白質繊維のアニオン性染料による染色では染浴 pH の低下は繊維分子にカチオン座席を提供し染着量を増加させることが知られているが、本染色系では逆の傾向がみられたことより、繊維と色素がイオン結合とは異なる結合様式により染着していることがわかる。

染色布の色彩評価の結果、緑色布が得られた良好染色条件（抽出液 pH : 12, 染浴 pH : 5, 媒染金属 : Cu, 媒染剤濃度 : 20%owf）における H 値としては 7.5GY（色相名“黄緑”）であり、green と表現するに十分な色相であった。しかし、類似二色の色差表現として常用される CIE  $L^*a^*b^*$  値を用いると、生葉と染色布間の緑味の差を表す  $\Delta a^*$  値は 6 となり、より一層の色相接近を図ることが必要であるといえた。

染色布の各種染色堅牢度測定の結果を表 3 に示す。表にて、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$  は、試験前後の布の  $L^*a^*b^*$  表色値の差である。光堅牢度以外は 3 級以上の実用等級となり、染色物の日常の使用においては問題ないことがわかったが、耐光性については改良の必要がある。

条件 (共通)	条件 (変化)	HVC	
M:Cu, MC:20 DpH:6.0	水抽出 (回数)	1	5.0Y 6.9/3.1
		2	7.5Y 7.5/3.0
EP:12.0 MC:20 DpH:6.0	M	Al	7.5Y 7.3/2.3
		Sn	10Y 7.4/2.4
		Cu	2.5GY 6.4/2.8
		Fe	2.5Y 5.9/3.0
M:Cu MC:20 DpH:6.0	EpH	10	5.0Y 5.4/3.2
		12	2.5GY 6.4/2.8
EpH:12.0 M:Cu MC:20	DpH	5	5.0GY 5.3/3.2
		4	5.0GY 6.6/2.9
		3	2.5GY 7.8/2.1
EpH:12.0 M:Cu DpH:5.0	MC	0	8.8Y 6.3/3.3
		1	5.0GY 6.0/3.3
		5	7.5GY 5.0/3.7
		20	5.0GY 5.3/3.2
		落 生 葉 の 色 (表)	

注：表にて、M：媒染金属，MC：媒染剤濃度 (%owf)，EpH：抽出液 pH，DpH：染浴 pH

表 3 染色物の堅牢度

堅牢度試験の種類	$\Delta E^*$	等級
水	3.15	3
汗	アルカリ	5
	酸	4-5
洗濯	0.82	4-5
光		2
ホット プレッシング	乾燥	3-4
	湿潤 (強)	4
	湿潤 (弱)	4-5

注：光堅牢度はブルースケールとの比視感等級

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

### 3.2 色相の改良

3.1の結果より、山崎の方法（アルカリ抽出）と銅媒染法を組み合わせると落葉色に似た緑色染色が可能であることがわかったが、色相と耐光堅牢度の一層の改良が必要であるといえた。

色相の改良を検討した結果を図1に示す。本座標では、色相空間としての等間隔性が保証されていないが、 $+a^*$ はredを、 $-a^*$ はgreenを、 $+b^*$ はyellowを、また、 $-b^*$ はblueの色相位置を示し、同一明度レベルにおいて目的色との色間隔をほぼ正確に表現できるものとされている。図には水抽出液での染色物(1)、表1にて7.5GYを得た染色物(2)、改良を検討した結果の染色物(3)、および生葉の色(4)、をそれぞれ示した。(1)の水抽出による黄色染色物は quercetin 類の染着によるものであろう。改良結果としての染色物(3)は  $b^*$  値が低下し Muncell  $H$  値も 5GY になったが、視感的には黄味が薄れて色が深くなり、より落葉色に近づいたといえた。そこでこの結果をもって目的とする染色処方とした。即ち、色相の改良については以下の4点を挙げることができ、また、結果的に得られた染色処方を表4に示した。なお、表にて r. t. は室温処理を示す。

(1) 発色性において春落と秋落では差があり、春落による染色物の色調が鮮明である。

(2) 水抽出を繰り返して不要な黄色色素を除去した後にアルカリ抽出を行うと、色素の純度が上がり緑味の鮮やかな色となる。

(3) 色素抽出時の pH は 12 以上のアルカリ浴が望ましいが、その場合は落葉の溶解が顕著になるので、ろ過等の操作が必要となる。また、染色物の色相は相対的に緑味になるが明度は低下する。

(4) 媒染工程において煮沸による色素固着量の向上をはかると、黒色の銅酸化物が布上に析出して色相を混濁させる。また、染め重ねの際には一度めの染色のような染浴の煮沸は避ける必要がある。

### 3.3 染着色素の検討

草本による染色にて絹布を緑色に染色する水溶性色素は限られている。そこで、絹布に緑色を与えた落含有色素についてはその特性として、本染色の処方である「水に対する溶解度は小さいがアルカリで可溶化され、色素分子がキレート配位子を有している」タイプの色素に分類さ

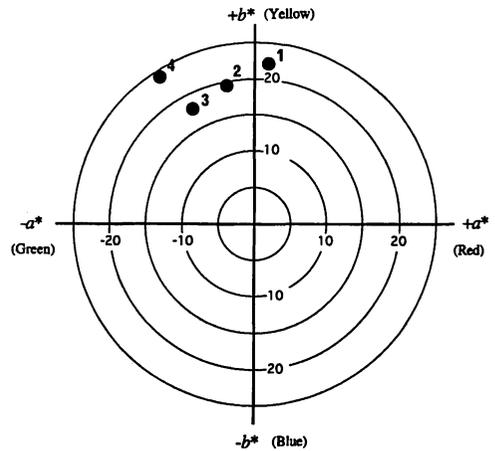


図1 布の色の CIE- $L^*a^*b^*$  色度図表示

図にて、(1) 水抽出液での染色布、(2) 表1にて7.5GYを得た染色布、(3) 色相改良布、(4) 生葉の色(表側)

表4 落を用いた緑色染色処方

試料	春落 > 秋落
色素の抽出	水抽出(繰り返す) ↓ アルカリ抽出 (pH: 14, 繰り返す)
染色	pH=5, 浴比; 1:100  <p>1st dyeing 2nd dyeing</p>
媒染	Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , 5%owf 1:100, 20min, r.t.

れるものであり、また、対繊維重量に対する染着濃度の高さの点で、微量に含まれる特異な色素ではないもの、と想定した。

chlorophyll は草本を代表する不水溶性緑色色素であり水で抽出されることはないが、そのポルフィン環内に Mg が配位しており、それは容易に脱離することが知られている<sup>6)</sup>。chlorophyll を用いた染色の報告は少ないものの<sup>7)</sup>、染色布における緑色色素としてそれは十分に考えられるものである。媒染を行ったため染色布よりの色素抽出が困難であったので、布上で蛍光スペクトル測定を行った結果、得られた最大励起波長／蛍光波長は 425 nm／595 nm であった。これは落生葉より緑色色素をエタノール抽出した液について得た値、および有機溶媒中における chlorophyll の文献値に近いものである。現時点では、図 2 に示すように細胞壁の溶解により分離・凝集したコロイド状の chlorophyll が、Cu イオンを介して布に吸着したものと予想している。

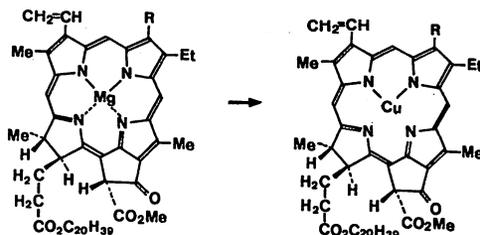


図 2 染着における chlorophyll の変化

図にて、R=CH<sub>3</sub> (chlorophyll a)、または、R=CHO (chlorophyll b)

### 3. 4 教材としての利用

以上の結果より絹布の緑色染色が可能であることがわかり、またその色相も落の生葉に近いものであるといえた。アキタブキは産地や収穫時期が限られていることより、ここではより一般的なミズブキを用いた。これの入手は容易であり、秋落としての採取も可能である。抽出、染色、および媒染の各工程とも生徒実験において危険を伴うものは少ない。但し、アルカリ抽出時における煮沸操作と媒染剤としての酢酸銅の使用には注意が必要であろう。布素材として絹布を用いるのはコストの面で不利であり、それに代わるものとして羊毛の利用が可能であることを確認している。しかしその場合は明度の低下や色調の不鮮明化は避けられないようである。より安価な布として木綿を利用することが考えられるが、その場合は常法に従った豆汁引き工程が必要となり、教材として利用する場合は生徒にとってはより困難で時間のかかるものとなるであろう。染色に際して布に縫い絞りを施すと、模様が表現されて生徒の興味をさらに引くものとなろうが、一般的にはその際の運針作業が生徒に苦痛を与えることが多いと思われる。

廃棄されている材料を使い、かつ、典型的な郷土の資源を用いて、染色という生徒へ視覚的に訴える教材としての落の染色利用は有用なものと考えている。

## 4. 結 論

絹布について、黄色色素を除いた落の葉身よりのアルカリ抽出液を用いた染色を行い、銅媒染を施すと落生葉色に近い緑色染色物を得ることができた。その色素成分としては chlorophyll が予想された。郷土・生活教材としての活用が期待される。

## 謝 辞

実験に協力された、伊藤恵理子氏および加藤潤子氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 佐々木正子, 秋田大学教育学部卒業論文, 1980
- 2) 石黒純一, 秋田大学教育学部研究紀要 (自然科学), **45**, 49 (1993)
- 3) 木村三雄, 「伝統工芸染色技法の解説」, 色染社, (1990)
- 4) 栗原藤三郎, 高瀬宗章, 東北薬大紀要, **6**, 51 (1959)
- 5) 山崎青樹, 月刊染色  $\alpha$ , **No.71**, 48 (1987)
- 6) 林孝三編, 「植物色素 (第三版)」, 養賢堂, (1991), p.529