

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月10日現在

機関番号：44523

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22700728

研究課題名（和文） 天然染料染色における金属使用の低減にむけて

研究課題名（英文） For reducing the quantity of metal ions in the dyeing of natural dye

研究代表者

古濱 裕樹（KOHAMA YUKI）

武庫川女子大学短期大学部・生活造形学科・講師

研究者番号：60449874

研究成果の概要（和文）：天然染料を用いた染色において、媒染剤としての金属イオンの使用を極力まで少なくするための研究である。コチニールやスオウなどの染料を用いた繊維の染色実験から、発色において最小限量の金属イオンを見出し、その堅牢性を確認した。また、溶液の吸収スペクトルから、金属イオン量と発色の関係を明らかにした。さらに、金属イオンが染色時に繊維に及ぼす副次的影響について、色彩面と物理強度面（糸の強伸度）から明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In the dyeing of natural dye, we should decrease the quantity of the metal ions in mordanting.

(1) Demands of the quantity (%o.w.f.) of the metal ions which dyeing with cochineal and sapanwood et al. were elucidated and the fastness were confirmed.

(2) The relation of the quantity to generate the pigment complexed with the metal ions was examined by using the absorption spectra in aqueous solution.

(3) The secondary effect of the metal ions in the color and the physical strength of fiber were revealed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学、生活科学一般

キーワード：衣生活

1. 研究開始当初の背景

社会の環境に対する意識が高まる中、繊維を染める染料においても、日本のみならず世界的に、再生可能資源である天然染料が見直される気運がある。日本においては、アパレルメーカーや公設試験機関などから天然染料

染色品が企画されることも珍しいことではなくなった。一般向けの書籍やNHKのシリーズ物のテレビ番組もしばしば制作されている。天然染料染色は、これまでも学校教育（家庭科、理科、美術）等で取り上げられてきたが、現在はそれ以上の広がりを感じる。

そこには環境意識の高まり、自然の持つ癒しの追求、趣味の多様化など様々な要因がある。

2. 研究の目的

天然染料染色が再生可能資源であることは確かにそうだろうが、染色工程、染色物の品質、染料生産工程等、全ての部分に目を向けると、必ずしも環境に良いものでもないことが想像できる。例えば、天然色素の吸着および固着に、媒染剤として金属イオンがかなりの高頻度で用いられるが、その金属は銅や錫、六価クロム、チタンなど環境にとって懸念すべき重金属であることも多い。これらは合成染料ではクロム染料のように忌み嫌われ、排除されつつある物質である。それを、「天然染料だから良い」というイメージだけで妄信的に使うことは問題である。そこで、天然染料の再生可能資源であり、色が天然由来で癒しを与え、イメージが良い、といった良さを損なわないようにするためにも、本研究では、金属イオンの使用量を最小限まで抑えることをめざし、種々の実験による研究を行うことにした。つまり、本研究は天然染料を環境に悪いものとして糾弾するものではなく、天然染料の価値をより高め、後世に受け継いでいくためのものである。

3. 研究の方法

(1)～(3)で示す3本の柱で研究を行った。

- (1) 繊維に染色し、発色、堅牢性から検討
- (2) 色素溶液で反応させ、分子レベルで検討
- (3) 金属が繊維に及ぼす副次的作用を検討
それぞれについて、以下に簡潔に記す。

(1) 天然染料で繊維を染色した。その際、金属イオン媒染時における、金属イオン濃度、時間、温度等条件を変え、発色の違いを、分光光度計の計測から明らかにした。また、堅牢性は、日光照射および洗濯堅牢性について試験を行い、変退色を調べた。

使用染料：コチニール（コチニールシルバー、および抽出液）、ラック（食用色素として使われるラッカイン酸100%と記載の粉末）、スオウ（原木チップ、および抽出物）

（田中直染料店のものを使用、ラックのみダイワ化成のものを使用）

使用金属： Al^{3+} （可溶性酢酸アルミニウム）、 Cu^{2+} （酢酸銅、硫酸銅）、 Fe^{2+} （硫酸鉄、塩化鉄）、 Sn^{2+} （塩化スズ、スズ酸ナトリウム）、 Cr^{3+} （酢酸クロム）、 Cu^{6+} （二クロム酸カリウム）

（WAKO またはナカライテスクの試薬を使用）

被染繊維：絹、綿の平織織物

（いずれも蛍光増白処理無し）

(2) 染料からの抽出水、および市販抽出済染料水に、pH管理の下、種々の濃度の金属イオン水溶液を添加し、反応後の吸収スペクト

ルを分光光度計で測定した。コチニールについては抽出水中のカルミン酸の定量も行い、色素と金属の配位状態についても検討した。使用染料、使用金属は(1)とほぼ同じであるが、ラックは除外した。

(3) 金属イオンによって繊維が変色する事象①と、金属イオンによる繊維の強伸度変化②に分けられる。

①：繊維に金属イオンを吸着させ、その色彩を分光光度計で測定した。吸着後に熱処理、酸・アルカリ処理、酸化剤処理などもかけ、色彩変化のデータを収集した。

②：繊維（糸）に金属イオンを吸着させ、適宜熱処理等も施したうえで、オートグラフにより強伸度を測定した。また、金属塩のアニオン部分の種類の違いの影響、具体的には同じ銅イオンで酢酸銅と硫酸銅で繊維の強伸度に及ぼす影響は異なるのかについて、等pH条件下で吸着させ、強伸度を測定した。

いずれも使用繊維、使用金属は(1)(2)とほぼ同じである。

4. 研究成果

現在の天然染料染色における金属イオンの使用状況について、文献を調べ、まとめた。現代的染法によるコチニール染色において使用される金属イオン（ここではスズ、アルミニウム、鉄、銅に絞った）の対繊維使用量（%o.w.f.）について、昭和以降の現代的染法をとっている研究者および染色家の文献から抽出し、データをまとめた。その結果、大規模な染色を長年の経験と伝承された知識をもとに行っている天然染料染色家は金属塩の使用量が比較的low（1.2～6%o.w.f.）、小規模な染色を行う研究者の中には金属塩の使用量が非常に多くなっているケース（100%o.w.f.以上）があることが分かった。

(1) 天然染料染色において金属イオンの使用を可能な限り低減すべく、まずはコチニール染色において、金属イオン使用量と発色、および堅牢性の関係について検討を行った。

市販のコチニールシルバー（1g/L、対繊維重量濃度では5%o.w.f.）を80℃30分間煮出した。染色、媒染とも浴比1：50で先媒染の手法（繊維を金属イオン水溶液に浸漬させて吸着させた後、染色を行う方法）で、染色を行った。媒染金属イオン（ Sn^{2+} 、 Fe^{2+} ）の濃度を0.02mol/L～ 1×10^{-8} mol/Lの間で倍数希釈的に14通りに変化させ、羊毛布と絹布に染色された色の分光反射率とCIE $L^*a^*b^*$ 値を分光測色計により得た。

金属イオン濃度と染色布の分光反射率の関係を図1、2に示した。また、金属イオン濃度を対繊維重量濃度（%o.w.f.）に換算したのも表1に示した。

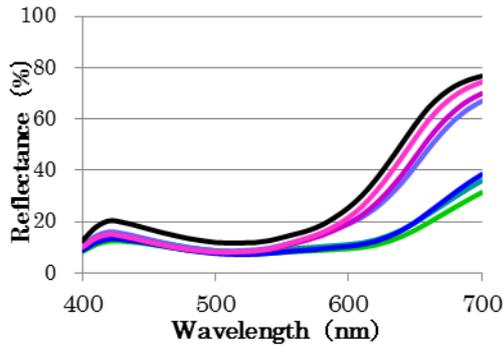


図1 コチニール染色羊毛-Sn²⁺濃度 650nm の反射率で低い方から 0、0.01、0.1、0.5、1、2.5、5 (×10⁻⁴mol/L)

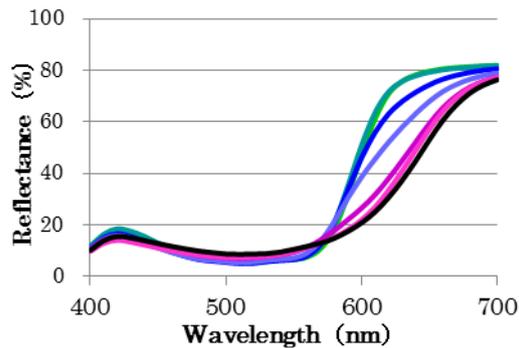


図2 コチニール染色羊毛-Fe²⁺濃度 650nm の反射率で低い方から 0、0.01、0.1、0.5、1、2.5、5 (×10⁻⁴mol/L)

表1 今回使用した金属イオン濃度と対繊維重量濃度 (%o. w. f) の関係

SnCl ₂		FeSO ₄	
× 10 ⁻⁴	%o.w.f	× 10 ⁻⁴	%o.w.f
mol/L		mol/L	
5	0.47	5	0.38
2.5	0.24	2.5	0.19
1	0.095	1	0.076
0.5	0.047	0.5	0.038
0.1	0.0095	0.1	0.0076
0.01	0.00095	0.01	0.00076

図1、2より、今回の染色条件(色素濃度、媒染方法等)においては、Sn²⁺、Fe²⁺ともに2.5×10⁻⁴mol/Lが発色に必要な最低の金属イオン濃度であり、これは表1(灰色部)に示したように、Sn²⁺で0.24%o. w. f.、Fe²⁺で0.19%o. w. f. というものであった。SnCl₂無水物を用いれば、2.5×10⁻⁴mol/Lは47mg/Lという濃度である。金属が少なれば堅牢性の低下を招く恐れも考えられるので、洗濯堅牢性(Laundry-0-meterを用い、非イオン界面活

性剤水溶液を用いて50℃、30分間処理)および日光堅牢性(屋外天日照射28日間、色彩変化を分光測色計で測定)について、金属イオン濃度と堅牢性の関係を調べた。その結果、Sn²⁺は発色最低濃度を超過していれば、毛の洗濯堅牢性は問題なく、日光堅牢性も金属イオン濃度が高ければ優れているということにはなかった。Fe²⁺に関して、毛の洗濯堅牢性はSn²⁺と同様の結果となったが、日光堅牢性は濃度を高めるほど優れているという結果となった。絹に関しては、洗濯、日光とも堅牢性が悪かったが、Fe²⁺の日光堅牢性においては、濃度を高めるほど堅牢になる傾向があった。つまり、「Sn²⁺は発色すれば堅牢性も問題はない」、「Fe²⁺は日光堅牢性のみ、金属イオン濃度を高めると向上の可能性はある」との結果となった。

(2)スオウの原木チップと市販抽出液染料の違いを、吸収スペクトルのpH依存性から考えることにした。これは、「市販抽出液染料は金属イオンが少なくても発色する」という経験的な話が存在したからである。実験の結果、pH1.0で、市販染料には455nmと513nmの2つのピークが現れたのに対し、抽出染料は515nmのみであった。pH1.5-5.0で、市販染料はpHが上昇するにつれ高波長移動(pH1.5:440nm→pH5.0:443nm)したのに対し、抽出染料は低波長移動(pH1.5:444nm→pH5.0:434nm)した。スオウの酸/塩基を添加しない状態のpHは市販・抽出共に酸性であるので、当然酸/塩基を添加しない状態のλ_{max}も異なっているという結果になった(市販:443nm、抽出:434nm)。

しかし、抽出染料をチップから抽出した当日に酸/塩基・金属を無添加でスペクトルを測定した際には、pH5.3でλ_{max}=444nmであり、スペクトルの形状やλ_{max}の位置も市販のものと同様で一致していた。抽出した10日後にはpH5.7、λ_{max}=435nmであり、抽出した20日後、pHによるスペクトル変化の実験をした日にはpH5.0、λ_{max}=434nmであった。空気酸化の影響が考えられる。以上より、酸化の仕方に差異が存在したが、酸化前のスペクトルに大きな違いはなかった。市販抽出液染料は染料濃度が極めて高く、そのために金属イオン媒染なしでも発色したように見えてしまうのではないかと推測する。これは望ましい染色状態とは言えない。コチニールでも同様の結果を得た。

金属イオン濃度と吸収スペクトルの関係については、各種金属イオンを様々な濃度に変えた実験から、(1)と同様に非常に少量の金属イオンで発色が生じることが分かった。その濃度について、抽出液か否かといった染料の形態では差異がなく、色素の濃度に依存することが明らかにできた。つまり、

カルミン酸と銅イオンであれば、カルミン酸：銅=1:2 のモル比において、発色が完結し、仮に半分の銅イオン量であれば吸光度も半分にとりょうに比例的に発色が生じた。それ以上の濃度では、ある程度の銅イオン濃度までは吸収スペクトルに変化はなく、銅イオンが大過剰になるとピークの形はブロードになった。以上より、金属イオンは極めて微量で発色が完結すること、および染色濃度によって金属イオンの所要量は変わることが明らかになった。仮に、コチニールシルバーのカルミン酸含有率が 10% であるとすると、1g のコチニールシルバーを用い、その色素が全て銅イオンに配位されるのに必要な銅イオン量は無水硫酸銅に換算して 0.065g であることが計算で求められた。つまり、染料の量から媒染金属の量が計算でき、その量を用いれば染色廃液中に残存する遊離金属イオンもほとんど存在しない状態になっていることが考えられ、環境負荷の少ない染色が可能であると言える。

(3)①：金属イオンは、水などが配位することによって有色になっているものや酸化物が生じて有色になるものなどがある。例えば銅イオンは水溶液が青色であり、鉄イオンは容易に自然酸化され黄褐色の酸化鉄が生じる。これが繊維に吸着されれば、金属自体の色によって色彩変化が生じることが考えられる。そこで、天然染料染色によく用いられる有色になる恐れがある金属イオン (Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{3+}) と繊維 (絹、毛、綿など) を用い、白布に金属イオンが吸着することによる色彩変化を調べた。

酢酸銅や硫酸銅などによる銅イオン水溶液に繊維 (絹、羊毛) を浸漬させると、常温でも比較的短時間のうちに繊維が金属を吸着し、繊維が青緑色に着色した (図 3)。ただし、綿やナイロンには着色しなかった。同じ銅イオン濃度でも、硫酸銅よりも酢酸銅の方が着色されやすく、それは pH の問題で、硫酸銅水溶液の pH が低いためであった。銅イオンの濃度を高くすると毛は濃く着色し、絹は 0.05mol/L 付近で飽和吸着状態となった (図 4)。吸着時の温度を 80°C にするとより濃く着色したが、若干の酸化銅が生成し、黄みの強い青緑色となった。吸着した銅イオンはその後も安定で、吸着 1 年後においても色彩変化はほとんど生じていない。ただし、酸性水溶液に浸すと、銅イオンが溶解除去され、ほぼ完全に退色した。

Fe^{2+} は、タンパク質系繊維以外に、綿も酸化鉄の黄褐色に着色した。1mmol/L 程度の低濃度溶液でも着色は視認できた。 Cr^{3+} は酢酸クロムの濃緑色溶液を用いたところ、絹は薄い暗緑色に、毛は淡黄色に着色したが、 Cu^{2+} や Fe^{2+} のような濃い色にはならなかった。

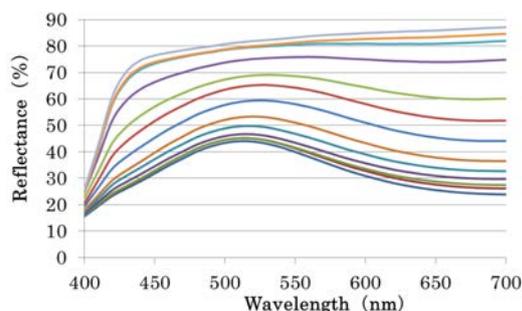


図 3 Cu^{2+} 吸着羊毛布の分光反射率曲線 (Cu^{2+} 0.25mol/L~0.02mmol/L の 13 段階)

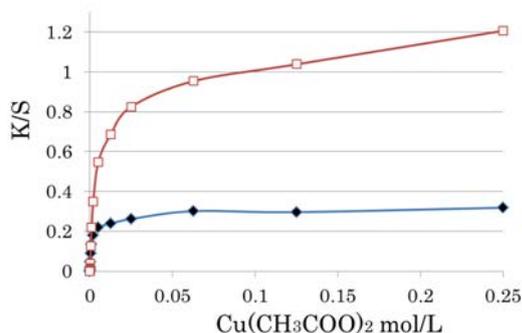


図 4 各種濃度酢酸銅水溶液浸漬時の繊維 (毛・絹) 着色量 (浴比 1:30、常温 1 日浸漬処理、K/S700nm)

タンパク質系繊維に Cu^{2+} を吸着させた後、炭酸ナトリウム以上の中強度の塩基性水溶液に浸すと、ビウレット反応による赤紫呈色反応が生じた。鮮やかな色で、そのままでも染色布として使えそうな濃度の赤紫色である。この赤紫色も、着色 1 年後においてもその色彩にほとんど変化は生じていない。

以上より、天然染料染色において金属イオン媒染を行った際は、繊維に現れた色が色素 (色素と金属イオンの結合体) による色なのか、金属イオン自体の色であるのか、区別して捉えることが必要である。 Cu^{2+} では表 1 における使用最高濃度ではもちろん、最低濃度であっても、図 4 における K/S 値 0.2 程度の発色が生じている。金属イオンを増やせば増やすほど金属イオン自体の発色が濃く現れるが、銅イオンや鉄イオンは微量でも金属イオンの色彩が現れるため注意が必要である。

(3)②：まず、方法の詳細を記す。(株)田中直染料店で購入した染色用の綿糸 (コマ糸の 30/2) と絹糸 (単糸 532D と双糸 626D の 2 種、いずれも精練済) を用いた。糸を試験に必要な長さに切り分けた後、蒸留水により水洗し、常温真空乾燥させた。その後、糸を金属イオン水溶液に浸漬させて、金属イオンを吸着させた。用いた金属塩 (試薬) と処理条件は下に記した。

金属塩・FeSO₄、Cu(CH₃COO)₂、K₂Cr₂O₇、SnCl₂、Al(CH₃COO)₃

吸着条件・0.02mol/L 金属塩水溶液（酢酸アルミニウムはナカライテスクの可溶性試薬を用いたが、これは純物質ではないため、10g/Lとした。）に、浴比1：30、温度及び時間は20°C 2h、40°C 2h、80°C 1hの3通りで行った。

得られた金属イオン吸着糸は、蒸留水により繰り返し洗浄した。洗浄後の糸を、①常温真空乾燥したもの、②常温真空乾燥後、100°Cで2時間処理したもの、の2通りの方法で乾燥させ、金属イオンが吸着した状態で熱が加わることによる影響についても検討した。処理後の糸は標準状態（20°C65%RH、硝酸アンモニウム飽和水溶液デシケーターにより調湿）で長時間放置した後、恒温恒湿室（20°C 65%RH）内で島津製作所製オートグラフAGS-Jを用いて、JIS L1095に準じて引張強さ及び伸び率を測定した。なお、金属イオンを吸着させない糸（以降、無金属糸）も金属処理糸と同様の水洗浄、乾燥、熱処理を行い、処理が物性に及ぼす影響を排除した。

（試験条件：試験長・25cm、試験回数・20回以上、伸長速度・50mm/min）

AGS-Jの制御ソフトTRAPEZIUM2により、糸にかかる荷重と伸びの関係をグラフで表した。破断時の荷重及び伸び、ヤング率から、金属イオン吸着による繊維の物性に及ぼす影響を考察した。結果と考察を以下に記す。

絹単糸：強度はスズで上昇、鉄、アルミニウムで低下した。「スズによる増量加工」で強度が増すと言われるが、その通りの結果だった。これは、スズがフィブロインのミセル間隙に吸着し空孔を埋めるためである。しかし、スズと同様の挙動をとる鉄では、今回は強度が低下する結果となった。鉄が高濃度であったため、ミセル間隙以外（単繊維表面など）で生成した酸化鉄微粒子が、強度を低下させたのではないかと推察する。アルミニウムも鉄と同様の理由であろう。酸化物等の微粒子を生成しやすい金属（アルミニウム、鉄）では、ヤング率も上昇した。また、銅とクロムも強度が上昇した。これは、金属イオンがフィブロインにキレート結合したためと考えられる。ミセル間隙に吸着した銅は熱処理によって酸化銅となり、スズと同じ原理で、強度がさらに向上したのではないかと推察する。クロムは、繊維の酸化に伴う強度低下は見られなかったが、熱処理では強度低下の兆しが見られた。フィブロインに対するクロムの吸着速度が遅いことが関係したと思われる。

絹双糸：単糸と比較し、強伸度に金属イオンの吸着が及ぼす影響は小さかった。金属イオンは単繊維レベルで物性の変化を与えるであろうが、双糸にまでなると単繊維

の影響は糸の構造等の要因に隠れてしまい、現れにくいものと考えられる。鉄と銅で強度が低下した。鉄で強度が低下した要因は、ミセル間隙以外での酸化鉄の生成により、単繊維の空隙が埋められ、繊維の自由度が低下したためではないだろうか。銅で、常温で強度が低下した理由は不明であるが、熱処理によって強度が復元した。銅は単糸、双糸とも、熱処理で強度が上昇する結果になった。スズにおいては、熱処理を行っても、強度低下が生じなかった。化学的作用で高分子の熱劣化を阻害したのか、熱劣化分と金属吸着による強度上昇分が相殺されたか、どちらかは分からない。単糸と双糸では、鉄で強度が低下することや、銅の熱処理で強度が上昇すること、クロムの熱処理で強度が低下すること、など共通する特徴があった。

綿双糸：絹糸と比較し、金属イオンの吸着が及ぼす影響は小さかった。セルロースには金属カチオンがイオン吸着しにくく、付着量が少ないためと考えられる。また、双糸を用いたことも、強度変化が小さくなった要因であろう。クロムではセルロースの重合度が低下すれば強度も損なわれるが、グリコシド結合の開裂は水酸基の酸化で生成するカルボニル基によっても促進される。しかし、今回はクロムの酸化作用による強度低下はみられなかった。スズでは熱処理によって強度が向上したが、絹糸と同様のメカニズムかは不明である。スズ（II）の強い還元作用の寄与も考えられる。なお、スズ処理によって、繊維の生成りの色が薄くなった。吸着された金属イオンがセルロース分子中の、酸化漂白で生成したカルボキシ基や、水酸基同士の水素結合の電荷をキャンセルすることで、物性の変化は生じるであろうが、それが強伸度特性の数値にまでは現れにくいのかもかもしれない。

次に、同じ銅イオンでも硫酸銅と酢酸銅で繊維の強伸度に及ぼす影響の違いが見出せるか実験を行った。これは一般的に、「硫酸塩は保存中に硫酸を発生して繊維を損傷する」というようなことが経験的に言われることがあり、また天然染料の染色に関する文献にも硫酸銅水溶液浸漬により強度が極端に低下したとしているものがあり、その真相を明らかにするためのものである。硫酸銅と酢酸銅のモル濃度を統一し、リン酸緩衝液およびアンモニウム緩衝液を用い、糸に金属イオンを吸着させた後の加熱処理、非加熱処理を変えた計4通りの実験を行った。その結果、絹は加熱、非加熱とも、いずれの緩衝液でも、5%程度強度が上昇し、酢酸塩と硫酸塩では違いはなかった。伸張率はいずれの条件でも低下した。一方、綿においては、いずれの条件でも強度は実験前後で2%以上の変化はなかったが、酢酸銅に浸漬したもので1%程度

強度が低下するものがあった。つまり、今回の一連の実験においては、硫酸塩の方が繊維を傷めるという結果は全く見出せなかった。伸張率が低下し、風合いも変化することから、繊維が傷んだように錯覚してしまうのかもしれない。浸漬後、長期間経過するとどうなるか、あるいは、鉄塩など他の金属ではどうか、など未だ検討の余地があるが、現時点では俗に言われる「硫酸塩は繊維を傷める」という文言には疑義を抱かざるを得ない。

これらの研究から、天然染料染色で金属イオンを必要最低限まで減らすこと、金属イオン多用の弊害などを明らかにすることができた。今後の展望として、これらの成果を今回は時間の都合から実験できなかった他の染料においても適用されることを確認して一般化していきたい。今回は検討しなかった熱エネルギー、水資源なども情報を整理し、環境に真に優しい天然染料染色が実現できるよう研究を継続したい。それらをふまえ、旧来（昭和期以降）の環境に対してあまりよくない染色方法に代わり、全く新しいこれからの時代にふさわしい天然染料染色処方を世に広げることが重要である。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計1件）

①古濱裕樹、ピウレット反応によるタンパク質繊維の着色、生活科学論叢、査読無、42巻、2011、37-42

〔学会発表〕（計5件）

①古濱裕樹、金属イオンの付着による白布の色彩変化、日本家政学会関西支部、2010年10月23日、兵庫県立大学

②古濱裕樹、コチニール染色における媒染金属使用量と発色の関係、日本家政学会第63回大会、2011年5月28日、和洋女子大学

③古濱裕樹、天然染料の利用に関する研究—真に環境に優しい天然染料染色を目指して—、日本家政学会被服整理学部会夏季セミナー、2011年8月31日、ホテル横浜ガーデン

④古濱裕樹、豆汁処理セルローズ繊維における吸着タンパク質可視化の試み、日本家政学会関西支部、2011年10月15日、奈良女子大学

⑤古濱裕樹、天然染料の金属イオン媒染が繊維物性に及ぼす影響—金属イオン吸着糸の

強伸度特性について—、日本繊維機械学会第65回年次大会、2012年6月1日、大阪科学技術センター

〔その他〕

京都造形芸術大学通信教育部情報誌『雲母』2013年1月号に「家庭染色における廃液」を寄稿

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古濱 裕樹 (KOHAMA YUKI)

武庫川女子大学短期大学部・生活造形学科・講師

研究者番号：60449874

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：