

# 藍の葉による染色法の研究

化学・環境部 村田博司, 向吉郁朗\*, 古川郁子, 神野好孝\*

## Study on the Method of Dyeing by Leaves of Indigo Plants

Hiroshi MURATA, Ikuro MUKOYOSHI, Ikuko FURUKAWA and Yoshitaka KAMINO

リュウキュウアイ（琉球藍）の生葉からインジルピンを主体とした赤紫染めに関する研究を行い，合成法と冷凍保存処理法による2手法を見いだした。

合成法は，市販イサチンと還元剤としてのヒドロサルファイトナトリウム及び酸性条件用に酢酸を添加した溶液を用いて，リュウキュウアイ生葉をミキサーで粉碎・1日程放置後，水酸化カルシウムでアルカリ性にして，イサチンと生葉由来インドキシルによりインジルピンを合成する方法である。また，このインジルピン含有溶液を還元建てすることにより絹布などを赤紫に染色できた。冷凍保存処理法は，リュウキュウアイ生葉を  $-20 \pm 2$  で2週間程冷凍保存処理後，沸騰水で色素抽出を行い，還元建てすることにより容易に絹布などを赤紫に染色できる方法である。

**Keyword：**リュウキュウアイ，生葉，インジルピン，赤紫，染色

### 1. 緒言

植物の抽出液による草木染めは古くから行われてきている。最近，草木染めの技術はヘアードイへの応用も行われてきている。特に，天然の藍の生葉の絞り汁を利用した新規な染毛剤も開発されてきている<sup>1)</sup>。また，草木染めに関する科学的な研究も推進され，草木染めの色彩的特徴や黒染絹糸と黒染織物の風合いについて草木の種類による相違などが明らかにされる<sup>2)</sup>とともに，「やさしい草木染」<sup>3)</sup>として家庭内で染色可能な方法などに関心が高まってきている。

一方，古代から赤紫色は，6,6'-ジプロモインジゴを中心とした貝紫染めの「帝王紫」<sup>4)</sup>や冠位十二階の制における最高位の色は「紫」と推定されるなど高貴な色とされてきた<sup>2)</sup>。

このような中，県内においてもリュウキュウアイ(図1)を栽培して染色を行う業者が少しずつ増えてきている。

牛田ら<sup>5)</sup>によって，蓼藍の生葉を粉碎し濾過後1時間放置した溶液に，アルカリ処理した絹布（炭酸ナトリウム水溶液等に浸して乾燥させた絹布）を入れて染色することで，赤紫に染色できることが分かってきている。また，塩本<sup>6)</sup>は，「幻の藍色 - リュウキュウ藍淡紫色は，成熟したリュウキュウアイの生葉を80～90 温水にて5～6時間煮詰め，藍液の酸化の度合を追求しつつ染色作業を反復する。安定性は藍染液温度などに左右される。また藍葉の煮染めによる紫や茶色染めは絹糸などの染色は容易だが，木綿などには染まりにくい。」と記載している。藍植物から生成

するインジゴは昔から知られ，青色の染料として使われてきた。その構造異性体である赤色色素のインジルピンは，煮染めなどでわずかに使われている程度であり，煮染めでは鮮やかな色調を得ることが大変困難である。

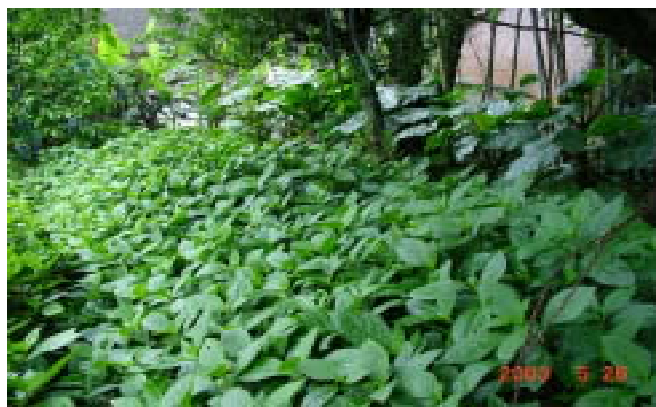


図1 県内で栽培されているリュウキュウアイ

一般的に常温においては，図2，3のように生葉中のインジカンが同生葉中に含まれる酵素（インジカナーゼ）の作用によりインドキシルになり，このインドキシルが酸化的に二分子結合して青色のインジゴが生成する。

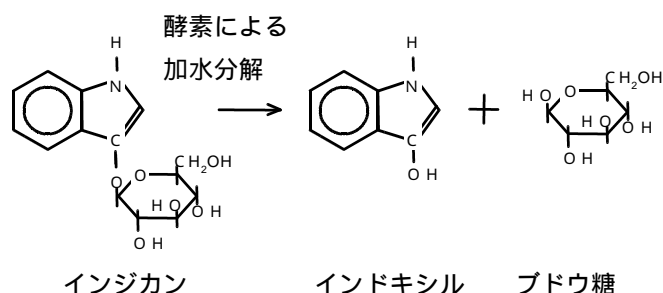


図2 インドキシルの生成反応

\* 企画情報部

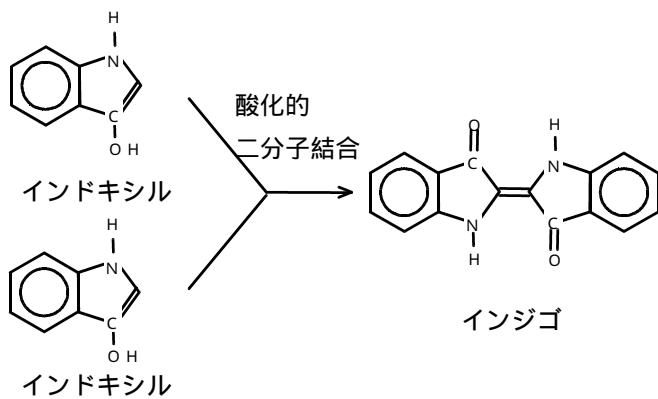


図3 インジゴの生成反応

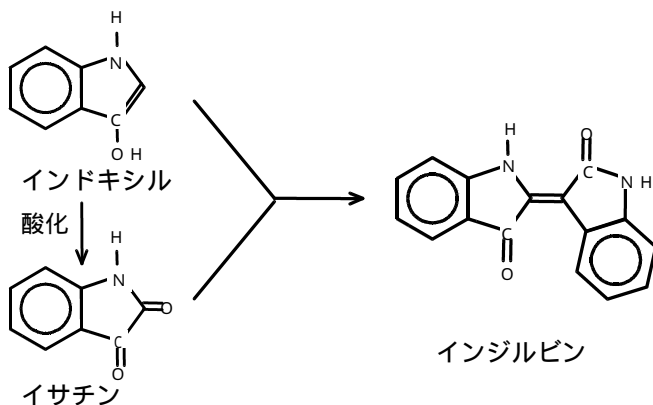


図4 インジルピンの生成反応

一方、その副反応として、図4のようにインドキシルからイサチンが生成し、そのイサチンとインドキシルが二分子結合して赤色のインジルピンが生成する。

このようなことから、本研究では、リュウキュウアイの生葉を用いて、インジルピンを主体とした赤紫染めの新規な染色法について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 実験材料

藍は県内の農家で栽培されているキツネノマゴ科のリュウキュウアイ (*Stobilanthes Cusia O. Kuntze*) を使用した。採集したリュウキュウアイは、葉を水洗後、茎を10cm程度水に浸し、葉からの水分の蒸散を少なくするため、ビニールで全体を軽く覆って、直射日光を避けながら保存した。また、生葉は最大で採集後5日目までの新鮮なものを使用した。

なお、採集日は下記のとおりであった。

- (1) 予備試験用 平成15年4月29日
- (2) 5月実験用 平成15年5月26日
- (3) 6月実験用 平成15年6月23日
- (4) 9月実験用 平成15年9月15, 29日

染色用絹布は、JIS染色堅ろう度試験用 (JIS L 0803 準拠) の絹 2-2, 14目付を 1/8 サイズ (約37cm×25cm, 約

5 g) に裁断したものを使用した。試薬として、イサチン (2,3 - インドリンジオン)、水酸化カルシウム、酢酸、塩化ナトリウム、りん酸二水素ナトリウム二水和物、りん酸水素二ナトリウム・12水及び水酸化ナトリウムは、和光純薬工業 (株) の特級を使用した。また、L - ヒスチジン塩酸塩一水和物は、ナカライテスク (株) の特級を、ハイドロサルファイトナトリウム (亜二チオン酸ナトリウム) は、ナカライテスク (株) の化学用を使用した。

### 2.2 試験布の染色方法

リュウキュウアイは採集時期によって、色素の含有量が異なるため、同一の実験は同採集生葉を使用した。

また、染色は常温 (25~27 ) で行い、試験布は染色後にシワを伸ばすためアイロンがけを行った。

#### 2.2.1 生葉・イサチン染め (合成法)

イオン交換水 1 L 当たり、ハイドロサルファイトナトリウム 1 g, イサチン 0.5 g, 酢酸 0.5 mL を入れた溶液 (pH 4 程度) を準備し、この溶液 200 mL 程度で生葉 55 g をミキサーで 2 回に分け粉碎 (酸化防止のため 10 秒以内) 後、アイボーイ広口ビンに入れ、溶液の全量を 1 L にして密封後、1 日放置した。次に水酸化カルシウム 5 g を入れ、2 時間放置後 (pH 12 程度)、晒して漉し生葉を分離し、ハイドロサルファイトナトリウム 2 g 入れ、2 時間放置後、斑染めを防止するため、時々ガラス棒で攪拌しながら 10 分間絹布 (5 g) を染色した。直ちに水洗による酸化を 5 分間行い、脱水して風乾した。また、酸、還元剤の影響や抽出時間依存性等についても検討した。

なお、イサチンは全部溶解せず、沈殿物が少し残ったため、イサチン飽和溶液として使用した。

#### 2.2.2 生葉・冷凍染め (冷凍保存処理法)

生葉 100 g をチャック付ポリ袋 (コニパック J - 4) に入れ、家庭用冷蔵庫 (NEC 製) で 4~42 日間冷凍保存した。次に 2 L ビーカーに水 1 L を入れ、95 以上に昇温後、冷凍保存した生葉を入れ、そのまま 10 分間色素抽出を行い、ストレーナー (枝付きザル) で漉し、生葉を分離し、2 時間放置して常温 (25~27 ) まで冷却した。この溶液をアイボーイ広口ビン (1 L) に移し、水酸化カルシウム 5 g, ハイドロサルファイトナトリウム 3 g を入れ、2 時間放置後、斑染めを防止するため、時々ガラス棒で攪拌しながら 10 分間絹布 (5 g) を染色した。直ちに水洗による酸化を 5 分間行い、脱水して風乾した。

#### 2.2.3 生葉染め (従来法)

水 300 mL 程度で生葉 100 g を家庭用ミキサー (サン (株) 製: MODEL FM-50) で 4 回に分け粉碎後、アイボーイ広口ビンに入れ、溶液の全量を 1 L にして 2 時間放置後、晒して漉し生葉を分離した。次に水酸化カルシウム 5 g, ハイドロサルファイトナトリウム 3 g を入れ、2 時間放置後、斑

染めを防止するため、時々ガラス棒で攪拌しながら10分間絹布(5g)を染色した。直ちに水洗による酸化を5分間行い、脱水して風乾した。

2.2.4 すくも発酵建て(従来法)

藍建量5Lで、下記の量で発酵建てした染色液(発酵建て開始後3週間のもの)で、10分間染色し、直ちに水洗による酸化を5分間程度行い、脱水して風乾した。

- (1)徳島産すくも(1年経過後のもの) 250g
- (2)藍還元細菌(還元酵素の生成)の栄養源
  - ・可溶性デンプン 20g
  - ・ブドウ糖 10g
- (3)アリカリ剤
  - ・水酸化ナトリウム 10g
  - ・水酸化カルシウム 2g

2.3 測色方法

染色布の表面色の測色方法は、染色布を二重折りにし、ミノルタ(株)製のCM-3600dを用い、L\*a\*b\*表色系の数値を求めた。測定条件として10度視野で第一光源:(D65)を使用した。また、(株)島津製作所製のUV-2500を使用して粉末染料の吸光度を測定した。

2.4 染色堅ろう度試験

染色堅ろう度試験として、以下の日本工業規格に従った。

- (1)汗試験(JIS L 0848-1996)
- (2)洗濯試験(JIS L 0844-1997) A - 1法
- (3)耐光試験(JIS L 0842-1996)カーボンアーク灯光試験
- (4)摩擦試験(JIS L 0849-1996)摩擦試験機 形, 乾燥試験
- (5)熱湯試験(JIS L 0845-1975)ピーカー法

3. 結果及び考察

3.1 生葉・イサチン染め(リュウキュウアイ生葉とイサチンによる赤紫の基本的な染色法)

牛田ら<sup>7)</sup>や筆者ら<sup>8)</sup>の文献を参考に予備試験を行った結果、リュウキュウアイと市販イサチンによる赤紫の染色法は、イサチン溶液内の溶存酸素量を少なくし、酸性条件下で生葉から色素のインジカン抽出し、生葉自身に含まれる酵素の作用によりインドキシルを生成させ、これをアルカリ性にしてインジルピンを合成し、この還元建てにより出来ることが分かった。具体的には、溶存酸素量を少なくするためにヒドロサルファイトナトリウム1g、イサチン0.5g(リュウキュウアイに含まれるインジゴ量が生葉100g当たり200mg以上含まれる<sup>8)</sup>ことを考慮して)、酢酸0.5mLを入れた溶液(pH4程度)を1L準備し、この溶液で生葉55gをミキサーで2回に分け粉碎(酸化防止のため10秒以内)後、アイボーイ広口ビンに入れ、溶液の全量

を1Lにして密封後1日放置し、次に水酸化カルシウム5gを入れアルカリ性とし、2時間放置後、晒して瀝し生葉を分離した。次にこの溶液にヒドロサルファイトナトリウム2gを入れ還元状態とし、2時間放置後、10分間絹布(5g)を染色し、水洗後(5分以上)脱水して風乾することで、赤紫に染色できることが分かった。

表1にこのようにして染色された絹布の測色値、図5に色度図、図6に分光反射率曲線を示した。

表1 生葉・イサチン染めと生葉染めの測色値

	L*	a*	b*	C*
生葉・イサチン染め	38.4	27.5	-15.0	31.3
生葉染め	52.8	-12.6	-19.3	23.0

L\*: 明度 a\*, b\*: 色度 C\*: 彩度

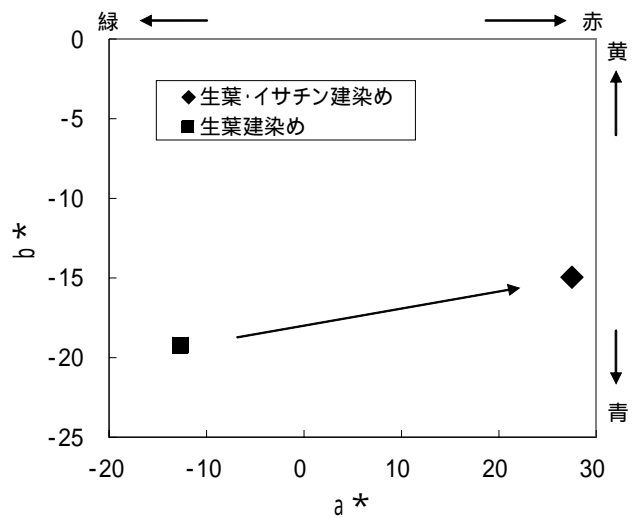


図5 生葉・イサチン染めと生葉染めの色度図

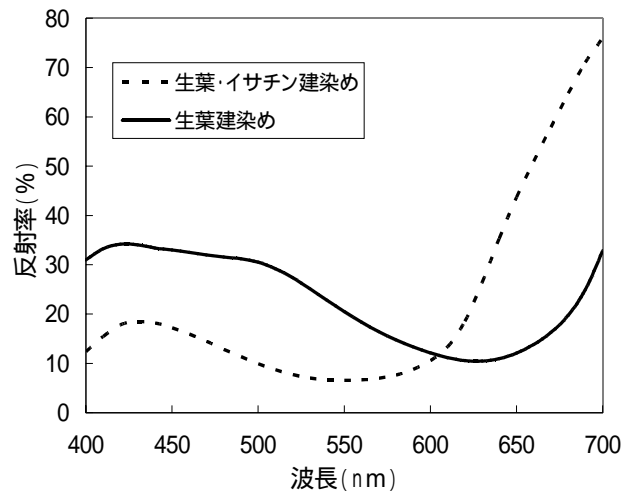


図6 生葉・イサチン染めと生葉染めの分光反射率曲線

図5から分かるように生葉・イサチン染めは、生葉染めに比べてa\* (-: 緑方向, +: 赤方向)の値がプラス

になり赤みが増大し、また、 $b^*$ （-：青方向，+：黄方向）の値が大きくなり青みが少なくなる。図6から分かるように生葉建染めに比べて450nm近傍の青系統の光の反射率が小さくなり、650nm近傍の赤系統の反射率が大きくなり、赤紫に染色されることが分かった。

### 3.1.1 生葉・イサチン建染めにおける酸の影響

還元剤としてのハイドロサルファイトナトリウム濃度を一定（1.0g/L）にして、酢酸濃度を变化させた場合の酸の影響を図7に示す。 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ に大きな差異は見られないが、 $a^*$ の値が酢酸濃度：0.5mL/Lで大きくなりより赤みがあるものになっていることが分かった。このことから、酢酸濃度は0.5mL/L程度が適量と考えられた。

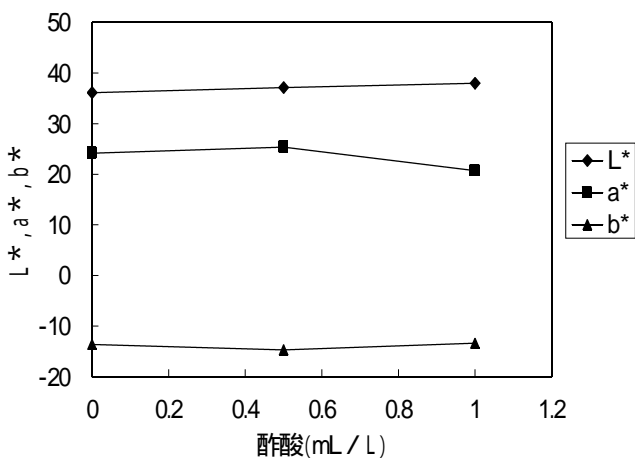


図7 生葉・イサチン建染めにおける酸の影響

### 3.1.2 生葉・イサチン建染めにおける還元剤の影響

酢酸濃度を一定（0.5mL/L）にして、ハイドロサルファイトナトリウム濃度を变化させた場合の還元剤の影響を図8に示す。

ハイドロサルファイトナトリウム濃度が大きくなるに従

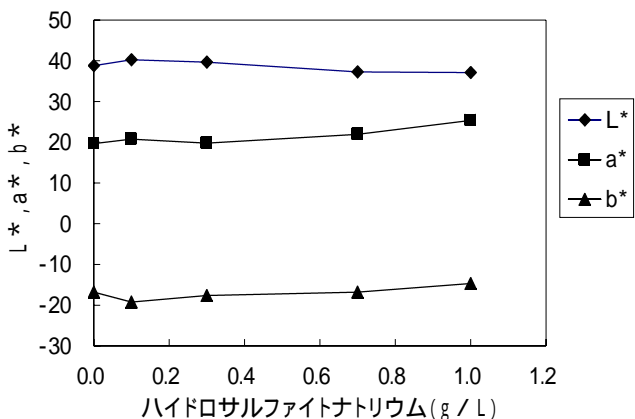


図8 生葉・イサチン建染めにおける還元剤の影響

って、 $L^*$ の値は少しずつ小さく、 $a^*$ 、 $b^*$ の値は少しずつ大きくなっていくことが分かった。つまり、濃度増大とともに色が濃くなり、青みが減り赤みが増えていく傾向が見られた。このことからハイドロサルファイトナトリウム濃度は、0.7g/L以上が適量と考えられた。

### 3.1.3 生葉・イサチン建染めにおける生葉色素の抽出時間依存性

ハイドロサルファイトナトリウム濃度（1.0g/L）及び酢酸濃度（0.5mL/L）を一定にして、ミキサーで粉碎した生葉からの色素（インジカン）の抽出時間依存性を図9に示す。抽出時間が長くなるに従って、 $L^*$ の値は少しずつ小さく、 $b^*$ の値は少しずつ大きくなっていくことが分かった。また、 $a^*$ の値は抽出6時間までは減少するが、その後増大することが分かった。つまり、時間の経過とともに色が濃くなり、青みが減り、6時間後からは赤みが増えていく傾向が見られた。このことから抽出時間は、13時間以上が良いものと考えられた。

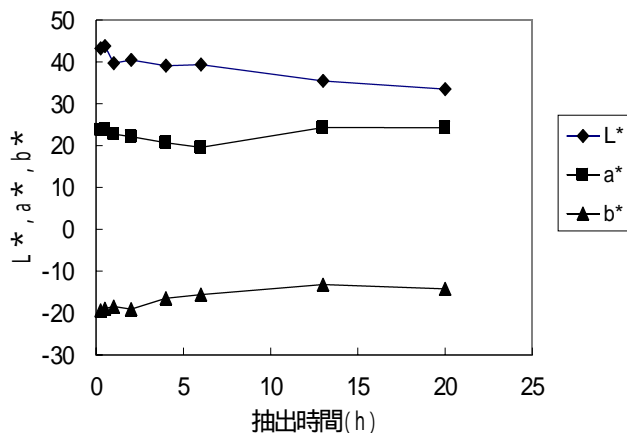


図9 生葉・イサチン建染めにおける生葉色素の抽出時間依存性

### 3.1.4 生葉・イサチン建染めにおけるアルカリ処理及び還元時間の影響

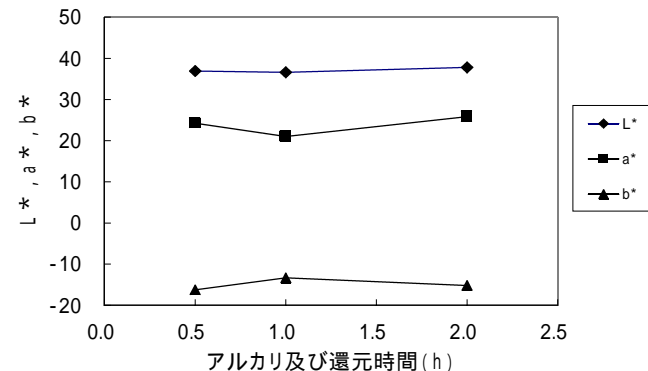


図10 生葉・イサチン建染めにおけるアルカリ処理及び還元時間の影響

ハイドロサルファイトナトリウム濃度 (1.0g/L) 及び酢酸濃度 (0.5mL/L) を一定にして、ミキサーで粉碎し、1日放置した後の水酸化カルシウムによるアルカリ処理時間及びハイドロサルファイトナトリウムによる還元時間の影響を図10に示す。処理時間が1時間より0.5時間の方が少し赤みが増えているが、全体的に0.5時間以上であれば大きな変化がないことから、アルカリ処理及び還元時間は、0.5時間程度で良いものと考えられた。

### 3.1.5 生葉・イサチン染色における空気中の酸素の影響

ハイドロサルファイトナトリウム濃度 (1.0g/L) 及び酢酸濃度 (0.5mL/L) を一定にして、空気中の酸素の影響を調べるため、広口ビンの蓋の有無による実験結果を図11に示す。空気中の酸素の影響を受けない蓋が有る場合がb\*の値が小さく、少し青みが減少するが、双方に大きな差異はない。また、還元剤及び酸が存在しない実験でも青みが多くなる (青紫色) が、蓋の有無による差異はほとんどなかった。このことから、実際の染色において、空気中の酸素の影響によるL\*, a\*, b\*の値に大きな差異はないため蓋無し開放系で支障ないものと考えられた。

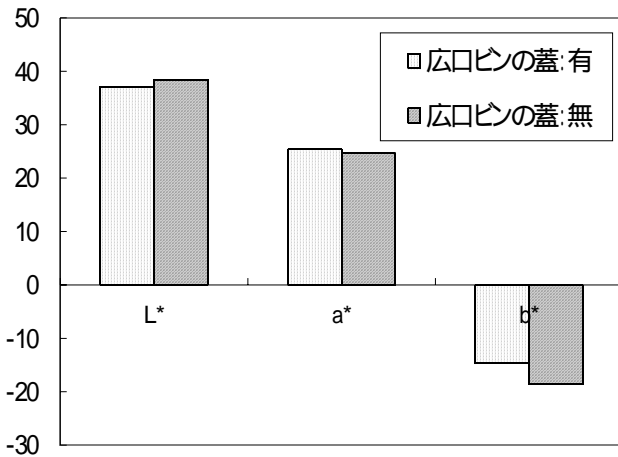


図11 生葉・イサチン染色における空気中の酸素の影響

### 3.1.6 生葉・イサチンにおける染料の粉末化

イサチン10g, 酢酸10mL, ハイドロサルファイトナトリウム20gを入れた溶液10Lを準備し、この溶液でリュウキュウアイの生葉1100gをミキサーで粉碎後、10Lステンレス容器に入れ1日放置した。次に溶解度の小さい水酸化カルシウムに代えて水酸化ナトリウム30gを入れ、2時間放置後、晒して漉し生葉を分離した。その後、酢酸でpH4程度の酸性に調整してからデカンテーションを数回繰り返して濃縮し、70℃で熱風乾燥した。このようにして23.4gの粉末染料を得た。

更に、この粉末染料を還元建てし、絹布を赤紫に染色で

きることを確認した。また、図12に示すように、この粉末染料はアセトニトリル溶媒で極大吸収波長が536nmであり、インジルピン (文献値<sup>9)</sup>の極大吸収波長538nm)の値とほぼ一致した。

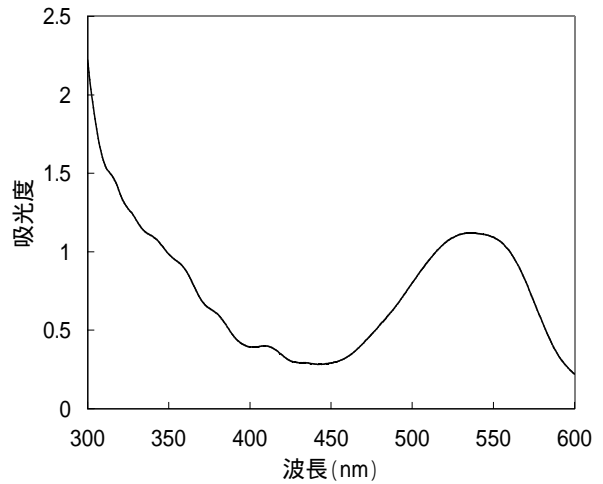


図12 生葉・イサチンの粉末染料の吸収スペクトル

### 3.2 生葉・冷凍染色

#### 3.2.1 生葉・冷凍染色における冷凍保存処理期間が染色に及ぼす影響

リュウキュウアイの生葉を家庭用冷蔵庫で  $-20 \pm 2$  の条件下で冷凍保存処理した。冷凍保存処理期間を4日, 8日, 14日, 21日, 28日, 35日, 42日とした。冷凍保存処理期間の染色に及ぼす影響を図13 (色度図), 図14 (色調図) に示した。図13から冷凍保存処理4日ではb\*の値が示すように青みを帯び、8日ではa\*の値が大きくなり赤みが増大し、その後青みが減り、21日で赤みが最大になり徐々に赤み, 青みが減り, 赤紫色が薄くなっていくことが分かった。また、図14から冷凍保存処理4日の青色に次いで14日が赤紫色のL\*が最小で、C\*が最大になることから、凍保存処理14日が最も赤紫色が濃く、赤みのある色素が生成されることが分かった。

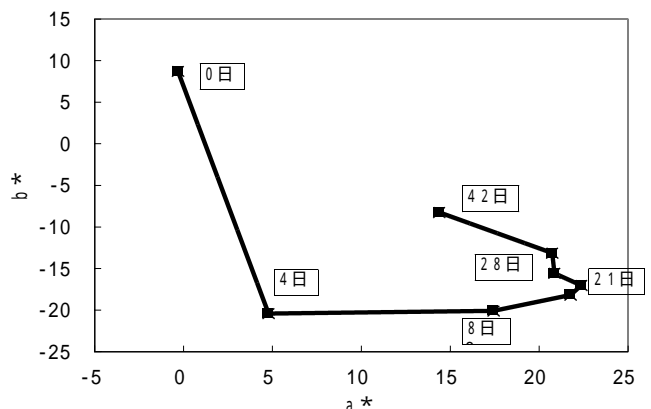


図13 冷凍保存処理期間が染色に及ぼす影響 (色度図)

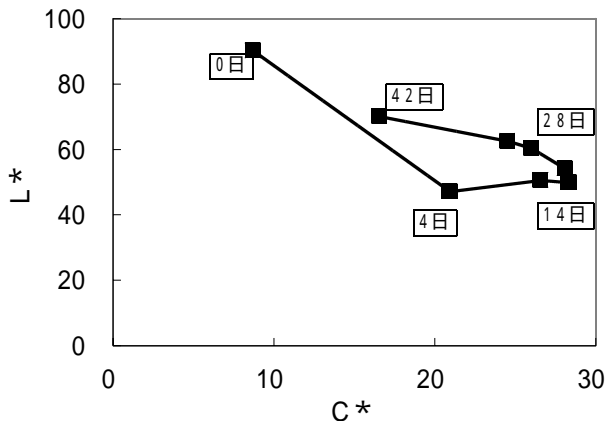


図14 冷凍保存処理期間が染色に及ぼす影響 (色調図)

このことは、インドキシルとイサチンの結合によるインジルピンの生成量が、冷凍保存処理期間が長くなるとともに生葉由来インドキシルからイサチンが生成し、徐々に多くなり、14日目で両者が同量で最大になり、その後のイサチン生成の増加とともに逆にインドキシルが減少するため、少なくなっていくものと考えられた。

3.2.2 生葉・冷凍建染めにおける冷凍保存した染料の抽出時間依存性

リュウキュウアイの生葉を冷蔵庫で  $-20 \pm 2$  の条件下で15日間冷凍保存処理した場合の95%以上の染料の抽出時間依存性を図15に示す。抽出時間10分以上で、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ の値に大きな差異が見られないことから抽出時間は、10分程度で良いものと考えられた。

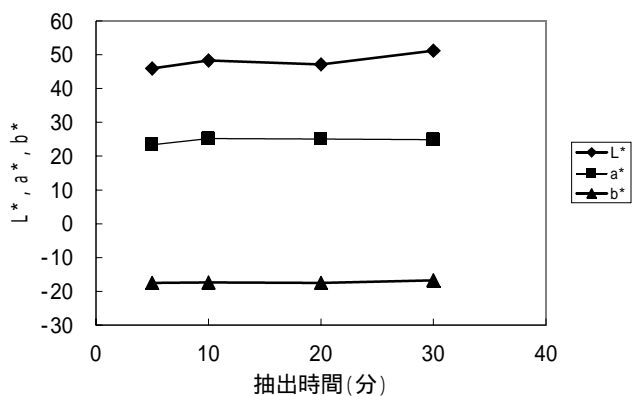


図15 冷凍保存処理した染料の抽出時間依存性

3.2.3 生葉・冷凍建染めにおける冷凍保存温度が染料生成に及ぼす影響

リュウキュウアイの生葉を14日間冷凍保存処理した場合の冷凍保存処理温度が染料生成に及ぼす影響を図16に示す。0%では無色であるが、 $-14$ 以下では赤紫に染色される。図16から  $-14 \pm 2$  と  $-20 \pm 2$  において、 $a^*$ 、 $b^*$

の値に大きな差異は見られないが、 $L^*$ の値は  $-20 \pm 2$  の方が小さくなり、赤紫色が濃くなるのが分かった。

なお、今回は市販の冷蔵庫で実験を行ったが、冷凍温度別の染色性を検討し、最適な冷凍保存処理温度を設定することが課題である。

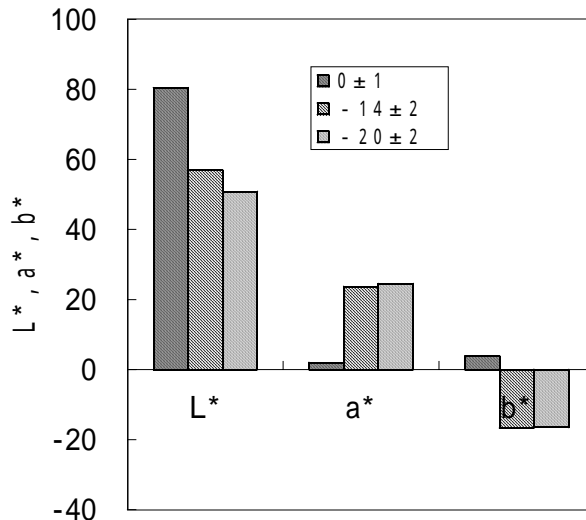


図16 冷凍保存処理温度が染料生成に及ぼす影響

3.2.4 生葉・冷凍建染めにおける染料の粉末化

リュウキュウアイの生葉2400gを  $-20 \pm 2$  の条件下で14日間冷凍保存処理した。次に20Lステンレス容器に水10Lを入れ、95~100%に昇温後、冷凍保存処理したリュウキュウアイを入れ、10分間染料抽出を行った。この抽出した染料液をストレーナーで漉し生葉を分離し、2時間常温まで放冷した。その後、酢酸でpH4程度の酸性に調整してからデカンテーションを数回繰り返して濃縮し、70%で熱風乾燥した。このようにして7.8gの粉末染料を得た。

更に、この粉末染料を還元建てし、絹布を赤紫に染色できることを確認した。また、この粉末染料はアセトニトリル溶媒で極大吸収波長が536nmであり、インジルピンの文献値とほぼ一致した。

3.3 染色法別絹布の染色堅ろう度

従来の染色法である徳島産のすくも発酵建て、生葉建染めと今回の新規染色法である生葉・イサチン建染め、生葉・冷凍建染めの染色堅ろう度の結果を表2に示す。すくも発酵建てに比べて今回の新規染色法は、熱湯試験、洗濯試験、汗試験において変退色が劣るが、摩擦試験及び耐光試験は同程度であることが分かった。全体的に新規染色法は染色堅ろう度が低かった。

今回は1回しか染色を行っていないが、一般の藍染め同様に重ね染めなどを行い、染色堅ろう度の向上を図る必要がある。

表2 染色法別絹布の各種染色堅ろう度

単位：級

染色法		すくも 発酵建て	生葉建 染め	生葉・イ サチン建染 め	生葉・凍 結建染 め	
熱湯 試験	変退色	3-4	3	3-4	2-3	
	汚染	絹	5	5	4-5	4
		綿	5	5	5	5
洗濯 試験	変退色	4-5	1-2	2	2	
	汚染	絹	5	5	3-4	3-4
		綿	5	5	4-5	4-5
汗 試 験	酸性	変退色	4-5	2-3	2-3	2-3
		汚染	絹	5	5	4-5
	綿		5	5	5	5
	アルカリ性	変退色	4-5	2-3	2-3	2-3
		汚染	絹	5	5	4-5
	綿		5	5	5	5
摩擦試験		2	3-4	2	4	
耐光試験		4	1	4	3	

4. 結言

リュウキュウアイの生葉からインジルピンを主体とした赤紫染めに関する2つの手法を見いだした。

(1) 市販イサチンと生葉由来インドキシルによりインジルピンを合成できることが分かった。また、このインジルピン含有溶液を還元建てすることにより絹布などを赤紫に染色できた。なお、合成法による最適工程の流れを図17に示した。

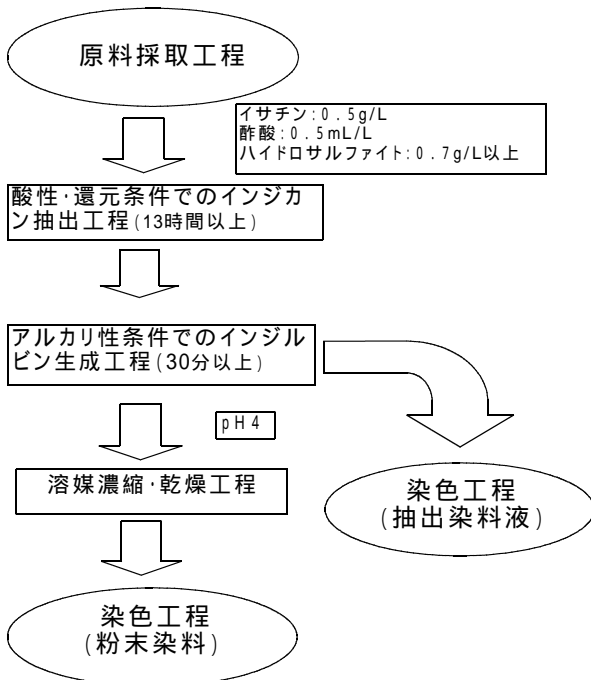


図17 生葉・イサチン建染めの流れ図

(2) リュウキュウアイ生葉を冷凍保存処理後、沸騰水で色素抽出を行い、還元建てすることにより容易に絹布などを赤紫に染色できた。なお、冷凍保存処理法による最適工程の流れを図18に示した。

また、この冷凍保存処理法については、特許を出願(特願2004-154376)した。

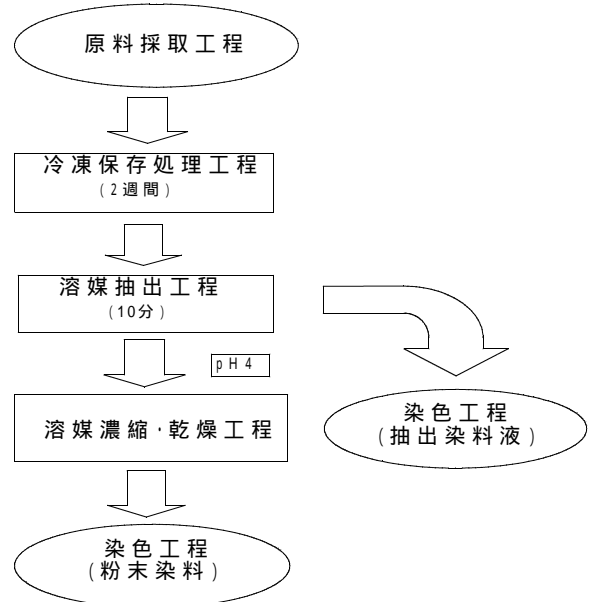


図18 生葉・冷凍建染めの流れ図




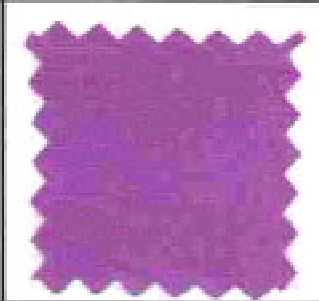
最後に、代表的な染色絹布を見本帳として示した。

参考文献







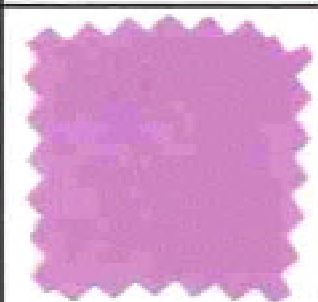

- 1) 田口和美, 戸叶隆雄, 山岡嘉夫, 古瀬一磨: 特開2001-64134
- 2) 山崎和樹: 博士論文, 信州大学工学系研究科 (2002)
- 3) 山崎和樹: "やさしい草木染", 日本放送出版協会 (2003)
- 4) 秋山真和: 化学工学, 56, 709-711 (1992)
- 5) 牛田智, 谷上由香: 日本家政学会誌, 49, 1033-1036 (1998)
- 6) 塩本哲哉: 染織, 105, 47-52 (1989)
- 7) 牛田智, 谷上由香, 太田真祈: 日本家政学会誌, 49, 389-395 (1998)
- 8) 村田博司, 操利一, 白久秀信, 今村順光, 上山貞茂, 平田清和, 押川文隆, 赤塚嘉寛: 鹿児島県大島紬技術指導センター業務報告書, 10-26(1988)
- 9) 牛田智, 太田真祈: 日本家政学会誌, 46, 1167-1171 (1995)

インジルピン染色等の染色絹布の見本帳

1 各種染色法による比較

菜発酵建て	生葉建染め	生葉・伊丹建染め ・ハイドロ:1.0g/L ・酢酸:0.5mL/L	生葉・冷凍建染め ・冷凍保存処理期間 14日
			

2 リュウキュウアイ生葉の冷凍保存処理期間の染色に及ぼす影響 (-20±2℃)

0日	4日	8日	14日
			
21日	28日	35日	42日
			

3 リュウキュウアイ生葉の冷凍保存処理温度の染色に及ぼす影響  
※冷凍保存処理期間：14日

0±1℃	-14±2℃	-20±2℃
