

フミン酸を利用した染色

村田博司*, 向吉郁朗**, 古川郁子**, 松田美幸***, 浦嶋あゆみ***, 馮西寧***, 早川勝光***

Dyeing with Humic Acid

Hiroshi MURATA, Ikuro MUKOYOSHI, Ikuko FURUKAWA, Miyuki MATSUDA,
Ayumi URASHIMA, Feng KINING and Katumitu HAYAKAWA

フミン酸は、古代植物の堆積物が長い年月の間に化学反応や微生物学的反応により生成堆積した最終生成物であり、化学的にも安定な物質になっている。染料として使用した場合、天然物でありながら高い堅ろう性を有することが予想されるため、フミン酸による染色試験を行った。絹布と綿布を染色した結果、アルカリ抽出液により褐色に染色できた。また、媒染することにより耐光堅ろう度を6級以上に向上できた。

Keyword : フミン酸, 染色, 天然染料

1. 緒言

植物の抽出液による草木染めは古くから行われ、各種の優れた合成染料が利用できる現在でも人々の嗜好を反映して、伝統的な染色産業や趣味の染色として広く利用されている。

一方、腐植物質は、太古の昔に堆積した動植物等の生物組織が地球表層近くで微生物による嫌氣的分解作用によって生成堆積した最終生成物である。腐植物質は有機態炭素として地球表層に多量に存在している。フミン酸は腐植物質をアルカリ抽出した分画であり、単一の化合物ではなく種々の高分子弱酸を含んだ不均一な混合物と見なすことができる。したがって、明確な分子構造を決定することはできず、産地により違いが生じる^{1) 2)}。そこでフミン酸の分子構造モデルの一例を図1に示す。

図1にあるように、フミン酸は多くの芳香族性のCOOHやフェノール性OHを含むネットワーク構造をもつ。長年にわ

たる微生物による侵食作用にも二酸化炭素と水に完全に分解されることなく、土壌中に堆積し残留した有機物として上述の化学構造はいずれのフミン酸にも共通の特性と考えられる。フミン酸のこれらの推測化学構造から、金属イオンとのキレート結合による強い相互作用が期待される。事実、Cu, Zn, Fe, Pb, Cdなどのイオンとの強い結合が実測されており、その他にも二価カチオンとの結合が報告されている^{1) 2)}。また、そのネットワークはアルキル鎖と芳香環から形成されているので疎水性と親水性を併せ持ち、繊維との親和性も期待できる。したがって、金属イオンの媒染作用を利用することによって、フミン酸は天然染料として利用できる可能性を秘めている。

本研究では、フミン酸を染料として利用することを目的として、金属イオンとフミン酸の相互作用を利用した天然繊維への染色を試みた。

2. 実験

2.1 実験材料

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号 (14目付) を1/8サイズ (37cm×25cm, 5.0g) に裁断したものを、綿布はJIS染色堅ろう度試験用 (JIS L 0803準拠) の綿かなきん3号を1/12サイズ (31cm×25cm, 約7.5g) に裁断したものを使用した。

試薬として、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、硫酸第一鉄は、和光純薬工業(株)の一級を使用した。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、可溶性酢酸アルミニウムは、ナカライテスク(株)のものを使用した。また、酢酸銅(II)一水和物は、林純薬工業(株)の一級を使用した。

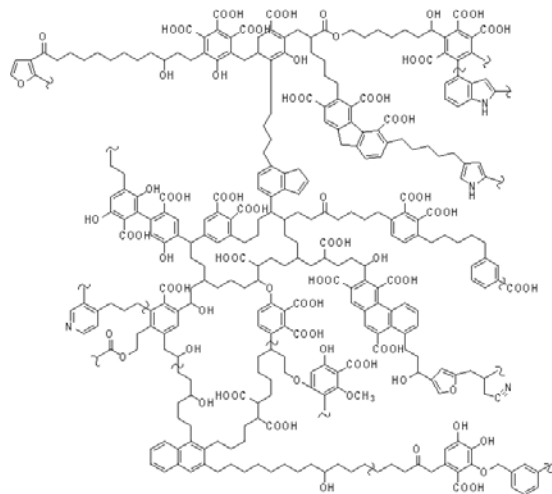


図1 フミン酸の分子構造モデルの一例

* 化学・環境部 (元 (財)かごしま産業支援センター)

** 化学・環境部

*** 鹿児島大学

フミン酸は、ミリオンシールド(株)より供与されたもの(産地：中国黒竜江省ハルピン近郊，製品名：フミン酸パウダー)を使用した。

カッチ(ケブラチョエキス)は、(有)三木染料店より供与されたものを使用した。

染色水は脱イオン水を使用した。

2. 2 試験布の染色

2. 2. 1 フミン酸パウダーによる染色

染色液は、水1L当たりフミン酸パウダー10.0g、炭酸ナトリウム1.5gを入れた溶液を95℃以上で1時間抽出し、1日放置後、酢酸でpHを5.0に調整したものを絹布染色用に、pH調整無し(pH9.5)のものを綿布染色用に使用した。染色液は沈殿物が少し残っていたので、上澄みを使用した。

被染物の染色は、染色液1Lに絹布(5.0gのものを2枚)または綿布(7.5gのものを2枚)を入れ、95℃以上に昇温後、水温を95℃以上に1時間保持し時々ガラス棒で攪拌しながら行った。被染物を水洗して脱水後、室温において媒染剤溶液1Lに10分間浸漬し、90℃で熱風乾燥した。以上の工程を3回繰り返した。

媒染は、硫酸第一鉄、酢酸銅、酢酸アルミニウムの3種類で行い、各媒染剤溶液の濃度は、硫酸第一鉄5.0g/L、酢酸銅3.0g/L、酢酸アルミニウム3.0g/Lに調整した。

2. 2. 2 カッチによる染色(比較)

染色液は、水1L当たり、市販カッチ5.0gを入れた溶液を95℃以上で1時間抽出し、1日放置後、酢酸でpH4.5に調整したものを絹布染色用に、pH調整無し(pH5.1)のものを綿布染色用に使用した。

被染物の染色は、染色液1Lに絹布(5.0gのものを2枚)または綿布(7.5gのものを2枚)を入れ、95℃以上に昇温後、水温を95℃以上に1時間保持し時々ガラス棒で攪拌しながら行った。被染物を水洗して脱水後、室温において媒染剤溶液1Lに10分間浸漬し、90℃で熱風乾燥した。以上の工程を3回繰り返した。

媒染は、硫酸第一鉄の1種類で行い、媒染剤溶液の濃度は、硫酸第一鉄5.0g/Lに調整した。

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)

酸性とアルカリ性人工汗液で試験した。

添付白布：絹，綿

(2) 洗濯試験(JIS L 0844-1997)

試験条件は、A-1号により試験した。

添付白布：絹，綿

(3) 耐光試験(JIS L 0842-1996)

カーボンアーク灯光により試験した。

(4) 摩擦試験(JIS L 0849-1996)

摩擦試験機II形を用いて、乾燥試験を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 フミン酸及びカッチの分光吸光度曲線

図2にフミン酸及びカッチの水溶液の分光吸光度曲線を示す。また、図3及び図4に各染色布の反射スペクトルを示す。

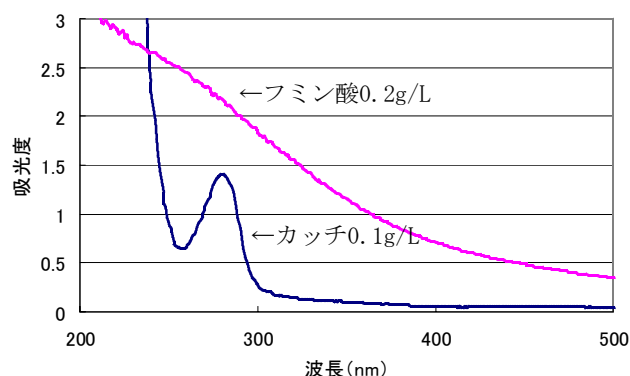


図2 フミン酸及びカッチの分光吸光度曲線

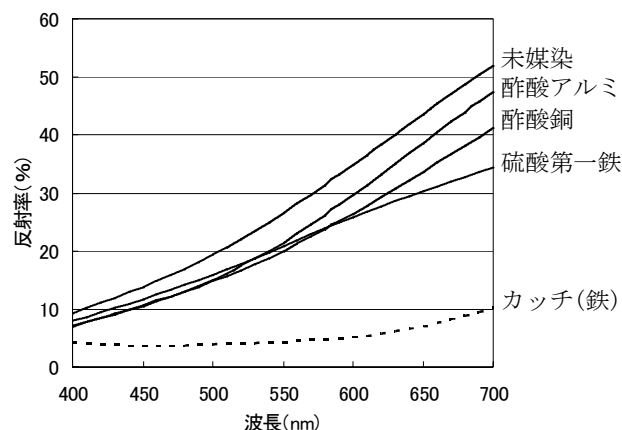


図3 フミン酸染色した絹布の反射スペクトル

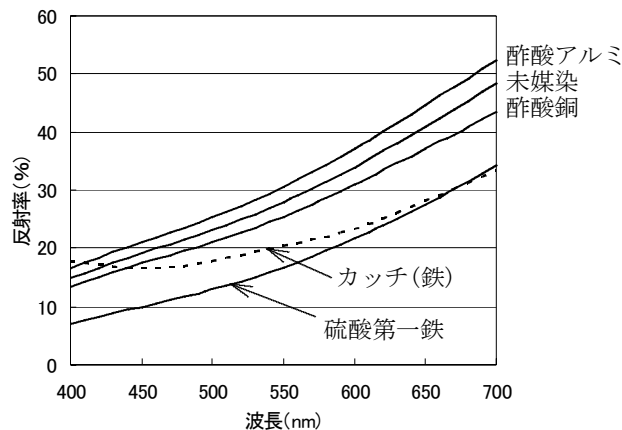


図4 フミン酸染色した絹布の反射スペクトル

水溶液の分光吸光度曲線を見るとカッチは、縮合型タンニン特有の280nmに極大吸収波長が見られるが、フミン酸は、吸収極大が見られず、長波長になるにつれて、吸光度の緩やかな減少が見られる。

染色布の反射スペクトルをみると、フミン酸染色では絹布、綿布ともに長波長になるにつれて反射率の緩やかな増加が見られるだけで、金属イオンとフミン酸の錯イオン形成による特異なバンドは観察されず、発色は基本的にフミン酸によるものと思われる。また、比較のカッチ鉄媒染色においては、絹布、綿布ともに鉄イオンとタンニンの錯イオン形成によると思われるブロードなバンドが観察される。

3.2 フミン酸染色の測色値について

染色した絹布、綿布の測色データを表1に、それぞれの未媒染布に対する各種媒染の色差の関係を図5に示す。

一般の草木染めは、媒染剤の種類によって色が多様に変化するが、フミン酸染色は、L* (明度), a*, b* (色度), C* (彩度) の測色値に差があまり見られないこと、また、未媒染に対する色差 (ΔE^*_{ab}) が小さいことから、媒染剤による色の変化が小さいことが分かった。

3.3 フミン酸染色の染色堅ろう度

表2にフミン酸染色した染色物の各種染色堅ろう度試験の結果を示す。

3.3.1 絹布の染色堅ろう度

大島紬の染色に使用されるカッチ染色に比べて、洗濯試験では変退色で、汗試験では全体的に若干劣るものが見られた。逆に摩擦試験では優れており、また耐光試験でも硫

表1 染色した布の測色値

被染物	染色法	測色値			
		L*	a*	b*	C*
絹布	未媒染	59.1	9.4	25.1	26.8
	硫酸第一鉄	52.5	9.0	22.5	24.2
	酢酸銅	52.9	6.2	20.1	21.0
	酢酸アルミ	54.4	11.1	25.9	28.2
	比較：カッチ(鉄媒染)	25.5	4.5	4.3	6.2
綿布	未媒染	60.4	6.7	16.1	17.4
	硫酸第一鉄	48.6	7.8	18.1	19.7
	酢酸銅	58.1	6.4	15.5	16.8
	酢酸アルミ	62.7	6.9	16.3	17.7
	比較：カッチ(鉄媒染)	52.6	5.3	8.0	9.6

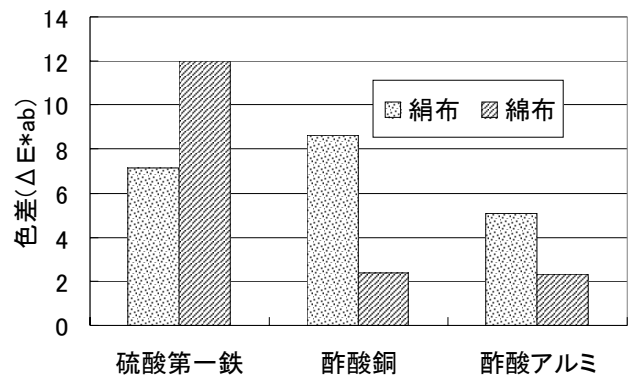


図5 未媒染布に対する色差

表2 染色物の測色値及び各種染色堅ろう度試験結果

被染物		絹布					綿布						
染色法		未媒染	硫酸第一鉄	酢酸銅	酢酸アルミ	カッチ(比較)	未媒染	硫酸第一鉄	酢酸銅	酢酸アルミ	カッチ(比較)		
洗濯試験	変退色(級)	4	5	4	5	5	4-5	4-5	4-5	5	4-5		
	汚染	絹(級)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
		綿(級)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
汗試験	変退色(級)	5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	4-5	5	4-5		
	汚染	絹(級)	4-5	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	4-5	5	5	
		綿(級)	4-5	4-5	5	5	5	4-5	4	4-5	5	5	
	アルカリ性	変退色(級)	5	5	4-5	5	5	5	4-5	4-5	5	4-5	
		汚染	絹(級)	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5	5	5	5
			綿(級)	3-4	3-4	3-4	3-4	5	4	3	4-5	4	5
摩擦試験(級)		3	3	3	3-4	2	4-5	4-5	5	5	4-5		
耐光試験(級)		4	3	6以上	4	4	4	6以上	6以上	4	3		

酸第一鉄媒染以外は優れており、酢酸銅媒染では6級以上と著しく高いことが分かる。大島紬の染色に使用されるシャリンバイ、やまももやイジュ等の中間色の堅ろう度と比較しても同等程度である。このことから、媒染剤に銅を使用することで実用化には支障がないと考えられる。

3. 3. 2 綿布の染色堅ろう度

大島紬の染色に使用されるカッチ染色に比べて、汗試験では全体的に若干劣るものが見られた。逆に洗濯試験、摩擦試験では同等程度あり、耐光試験では非常に優れており、硫酸第一鉄媒染、硫酸銅媒染では6級以上と著しく高いことが分かる。

媒染剤の種類で耐光堅ろう度が著しく高くなっていることは、フミン酸が土壤中で金属と結合することで、長い年月の間化学構造の安定性を保持していることと同様に、紫外線に対しても影響を受けにくくなっており、染色堅ろう度を向上させているものと考えられる。

4. 結 言

フミン酸による染色試験を行ったところ以下のことが分かった。

- ①フミン酸のアルカリ抽出液により、絹布と綿布の染色試験を行ったところ中間色である褐色に染色できた。
- ②染色堅ろう度試験では、洗濯、汗、摩擦、耐光において、絹布、綿布ともにJIS等級にして3級を超えており、実用性においてはほとんど問題がないと言える。

- ③光に対する堅ろう性が6級を超えているものもあり、草木染料と比較して格段に優れた耐光性を示している。
- ③絹布の染色で摩擦堅ろう性に3級がみられるが、カッチによる参照データでは2級であるので、草木染めレベルといえることができる。

草木染め染料は一般に配糖体であるため、製品の保管状態によってはカビが発生する可能性がある。フミン酸は配糖成分を含まないので、カビの発生はないと期待できる。実際に、シャリンバイ抽出液では1週間程度でカビの発生が見られたが、フミン酸抽出液では梅雨時でも1か月以上にわたってカビの発生は見られなかった。これは草木染めと比較して大きな特徴である。

これらのことから、中間色である褐色に染色する場合、フミン酸は天然染料として十分に機能するものと考えられる。

謝 辞

本研究に使用したフミン酸原料を供与してくださいましたミリオンシールド株式会社の植村保氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. G. S. Prado, C. Airolid: *Thermochimica Acta* 405, 287 (2003)
- 2) H. Baker, F. Khalili: *Anal. Chim. Acta* 516, 179 (2004)