

玉ネギ外皮色素と銅塩による濃色で堅ろうな媒染染色

牛腸ヒロミ・吉川優香・本多素子・上西朋子

生活環境学科 アパレル管理研究室

Deep and Fast Mordant Dyeing with Colorant of Onion Skin and Cupric Salts

Hiromi GOCHO, Yuka YOSHIKAWA, Motoko HONDA and Tomoko UENISHI

Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University

For deep and fast mordant dyeing of cotton, silk, wool, and nylon fabrics, a colorant of onion skin was mordant dyed with cupric chloride and acetate. The colorant was extracted by using boiled water. The cloths were first mordanted in 0.1 mol/L cupric salt solutions at 30°C for 50 min. The mordanted cloths were dyed in the extracted solution at a liquor to fabric ratio of 1:50 at 70~80°C for 30 min. The k/s values and the hues in terms of L*, a*, and b* of the dyed cloths were measured with a spectrophotometer. The washing fastnesses and color transfers of the dyed cloths were estimated by the standard method. Visual perceptions of color indicated that the wool cloth is appears as greenish-brown, the silk as reddish ocher, the nylon as dark yellow-orange, and the cotton as yellow-orange. The k/s values indicated a maximum at 420~430 nm with the levels in the order of wool > silk > nylon > cotton. The grades of color changing and fading on washing were 4 and 4-5 for cotton cloth, 2-3 for silk, 3-4 for wool, and 4 and 4-5 for nylon. The grades of color transfers of the dyed cloths on washing were all 5. Therefore, we obtained a deeper color and a good grade of washing fastness except for those with silk cloth.

Keywords : onion skin (玉ネギ外皮), mordant (媒染), cupric salt (第二銅塩), fastness (堅ろう), dyeing (染色), deep color (濃色)

1. はじめに

自然の中にはたくさんの色が存在する。その中で人間が利用していない色素も数多く確認されている。天然染料は、合成染料には見られない自然物ゆえのナチュラルカラーとして微妙な色調を染色できることが魅力であり、近年、見直されている。これらの天然染料は、一つの条件を変えただけでも染色結果は大きく変わり、媒染剤、媒染方法、染色方法や繊維によって色調は様々である。また天然色素中には多種多様の異なる色素成分が含まれており、染色の仕上がりは一つとして同じにはならない。このように、天然染料での染色には様々な魅力がある。しかし天然染料は、現在では伝統染織品や手工芸染色などの分野で用いられているに過ぎない。あまり普及していない理由は、合成染料に比べて天然染料は染色方法が複雑である、染色堅ろう度が劣っているものが多い、同じ色相に染めることが困難であるなど工業化が難しいことが考えられる。

近年、環境保全と自然回帰の見地から、ものを大切にしようという風潮が高まり、廃棄物量を低減するために使い切るという傾向が強まっている。

そこで本研究では日常の食生活において、色素を含むが廃棄されている食品の外皮や殻等に着目し、廃棄されている色素の有効利用を検討した。

今まで廃棄されていた食品廃棄物の色素による染色は、瀬戸のさつまいもの葉茎による染色¹⁾や浅野らの有色米の糠の色素を有効利用した染色加工方法²⁾についての報告があるが、詳しく検討されているとは言えない。玉ネギ外皮色素による染色は、生野ら³⁾、後藤ら⁴⁾、駒津ら⁵⁾の小中高家庭科の教材としての研究があるが、実用化という観点での研究ではない。

駒津ら⁵⁾は、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸カリウムアルミニウム、リン酸水素ニカリウムを媒染剤として用いた染色方法を検討し、堅ろう度を測定している。硫酸第一鉄アンモニウムを媒染剤として、媒染時間を 20 分、30 分とした染色物で、洗濯堅ろう度変退色 4 級、汚染 5 級、日光堅ろう度 6 級を得た。この染色物は実用に耐えられると考えられるが、色相が暗緑色になり、ケルセチンによる黄色は得られていない。ちなみ媒染剤に硫酸カリウムアルミニウムを用いると山吹色が得られ、リン酸水素ニカリウム媒染では無媒染のときと同様に、薄茶

色になったと報告している。異なる媒染剤で媒染を行うと、媒染剤に含まれる金属イオンの種類により生成する錯体が異なり、錯体の色に応じて、染色布の色に変化が生じる。他の媒染剤を用いた染色物は、行った範囲の条件下では標準以上の堅ろう度は得られなかったと考察している。

本研究では、日常の食生活において廃棄されている食品の外皮や殻等に着目し、その色素を抽出して布の染色に利用し、濃色で、堅ろうで、実用的な染色物を得ることを目的としている。緑茶の茶殻、抽出後のコーヒー残渣、ブドウ、ナス、ニンジン、ミカン等の外皮から様々な方法で、色素を抽出して様々な条件で媒染、染色した結果、玉ネギ外皮を用いた場合に、濃色で、堅ろうな染色物を得ることができたのでここに報告する。

2. 実験

2-1. 試料

2-1-1. 色素

玉ネギの外皮に多く含まれている黄色色素のケルセチンはフラボノイドの一種である。玉ネギの外皮には可食部の20倍以上のケルセチンが含まれており、その組成はケルセチン、ケルセチン-4'-O-グルコシド、2種類の異なるケルセチン二量体などがある。

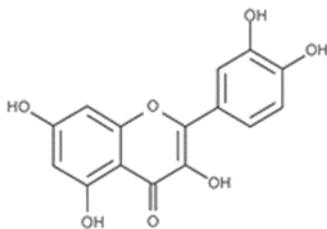


図1 ケルセチン $C_{15}H_{10}O_7$ の構造式

2-1-2. 染色布

色染社から購入した染色用綿ブロード、絹羽二重、羊毛モスリン、ナイロンタフタを各 $20 \times 20\text{cm}$ に裁断し、試料とした。以下、それぞれ綿、絹、ウール、ナイロンと記す。

2-1-3. 媒染剤

酢酸銅Ⅱ (酢酸第二銅) (無水) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は和光純薬から、塩化銅Ⅱ (塩化第二銅) (2水和物) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は昭和化学から購入した。すべて1級である。

2-2. 方法

2-2-1. 色素抽出方法

玉ネギの外皮を 5mm 角に細断し、そこに玉ネギ外皮質量の50倍量のイオン交換水を入れ、60分間煮沸抽出

する。色素抽出後に、ビーカーの上にザルを置き、ワイピングクロスを敷いて煮沸した材料を流し入れてこす。こした液を染料溶液として使用する。

2-2-2. 媒染方法

試料布質量の50倍量の媒染剤 0.1mol/L 溶液に試料布を浸漬し、攪拌しながら加熱する。 30°C で50分間処理をする。

2-2-3. 染色方法

所定の方法で媒染処理を行った布試料の質量の50倍量の染料溶液中に布試料を入れる。染料溶液の温度を $70 \sim 80^\circ\text{C}$ に設定して30分間染色する。その後、布試料を染料溶液に入れたまま30分間自然冷却し、軽くイオン交換水で洗浄後、ろ紙の上で自然乾燥させる。

2-2-4. 測色

染色布の $L^*a^*b^*$ 値と表面反射率は、染色布の表裏10か所を分光測色計 CM-3700A (コニカミノルタ製) で測定して得た。それぞれの値は10か所の平均値を用いる。 k/s 値は表面反射率を用いて (1) 式から求める。

$$k/s = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

ここで、 R は各吸収波長での反射率、 k は光の吸収係数、 s は光の反射係数を示す。

k/s 値は染色物の色の濃淡の指標として用いられ、染色濃度と対応する。 k/s 値が大きいほど濃色に染まっていることを示唆する。

2-2-5. 洗濯堅ろう度試験

洗濯堅ろう度は染色物を一定条件で洗濯したときの色落ちや色移りのしにくさを表す。染色布自体の退色や変色を見る変退色と添付白布の汚れの程度を見る汚染がある。試験の判定は変退色用グレースケール、汚染用グレースケールを用いて洗濯試験前後の試験片を比較し、1、1-2、2、2-3、3、3-4、4、4-5、5級の9段階で表す。1級が最も色落ちが激しく、5級が最も色落ちがしにくいことを表す。汚染に関しては、1級が最も添付白布を汚し、5級が全く汚していないことを表す。4級以上が一般的な衣料品の合格ラインとされる。JIS L 0844 洗濯に対する染色堅ろう度試験方法に準じて、ラウンダーメーター LS-20S (大栄科学精器製作所製) を用いて洗浄し、評価を行った。

3. 結果と考察

3-1. 玉ネギ外皮染色布の色相

図2に玉ネギの外皮色素で染色を行った染色布の L^* 値に対する b^* 値の関係を示す。 L^* 値は明度にあたり、

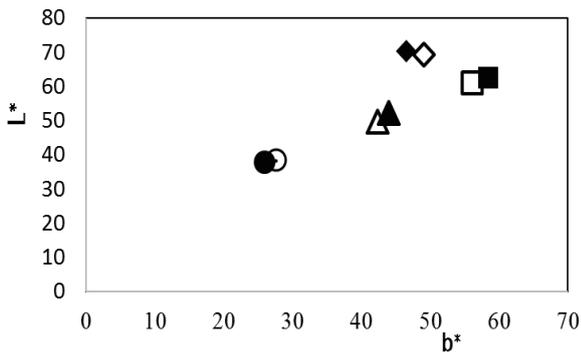


図2 玉ネギの外皮色素と酢酸銅Ⅱ、塩化銅Ⅱを媒染剤として先媒染法で染色した布のL*値とb*値との関係：綿；◆酢酸銅Ⅱ，◇塩化銅Ⅱ，絹；▲酢酸銅Ⅱ，△塩化銅Ⅱ、ウール；●酢酸銅Ⅱ，○塩化銅Ⅱ、ナイロン；■酢酸銅Ⅱ，□塩化銅Ⅱ

0～100の値で示される。大きくなるほど明るく、小さくなるほど暗いことを表す。b*値は+方向に大きくなるほど黄色味が強くなり、-方向に大きくなるほど青色味が強くなることを表す。0は無彩色となる。図の上ほど明るく、右に行くほど黄色味が強くなるということである。L*値を見ると4種類の繊維の中で綿が最も明色で、ナイロン、絹、ウールの順に暗色になる。目視で見てもウールは最も暗色で緑がかった茶色に見えた。タンパク質繊維であるウール、絹が暗色に染ったのは繊維と媒染剤の影響である。ウールと絹とナイロンはポリアミドであるのでアミノ基を持ち、この官能基は酸性浴中で水素イオンと結合してカチオンとなり、酸性染料、酸性媒染染料などのアニオン性染料の染着座席となる。アミノ基の数はウールが最も多く、絹、ナイロンの順に少なくなる。またポリアミドが持つカルボキシ基は塩基性染

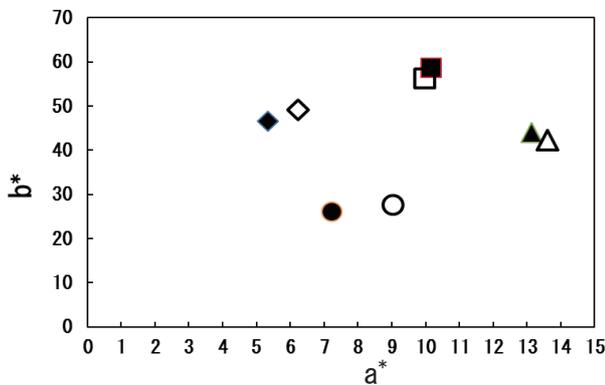


図3 玉ネギの外皮色素と酢酸銅Ⅱ、塩化銅Ⅱを媒染剤として先媒染法で染色した布のb*値とa*値との関係：綿；◆酢酸銅Ⅱ，◇塩化銅Ⅱ，絹；▲酢酸銅Ⅱ，△塩化銅Ⅱ，ウール；●酢酸銅Ⅱ，○塩化銅Ⅱ、ナイロン；■酢酸銅Ⅱ，□塩化銅Ⅱ

料の染着座席となる。酢酸銅Ⅱ、塩化銅Ⅱを媒染剤として用いた場合、染料は官能基を多く持つウールや絹に多量に染着したため、暗色になったと考えられる。

図3に、玉ネギの外皮色素で染色を行った布のb*値に対するa*値の関係を示す。a*値は+方向に大きくなるほど赤色味が強くなり、-方向に大きくなるほど緑色味が強くなることを表す。4種類の染色布のa*値は無彩色であるa*=0より若干大きい程度の赤色であるが、b*値は大きく、強く黄色味を帯びた色調であることが分かる。中でもb*値が最も大きかったのはナイロンである。目視でもナイロンが最も黄色味を帯びていて、濃い黄色味がかかった橙色に見えた。玉ネギの外皮に多く含まれている黄色い色素のケルセチンがナイロンに染着しやすいことがわかる。a*値が最も大きかったのは絹である。絹は黄色味を帯びているが赤色味も帯びているため、目視では赤味を帯びた黄土色に見えた。綿はL*値、b*値ともに大きく、a*値は最も小さかったため、黄色味を帯びた橙色に見えた。

3-2. 玉ネギ外皮染色布の反射率

図4に玉ネギ外皮色素で染色を行った染色布の反射率

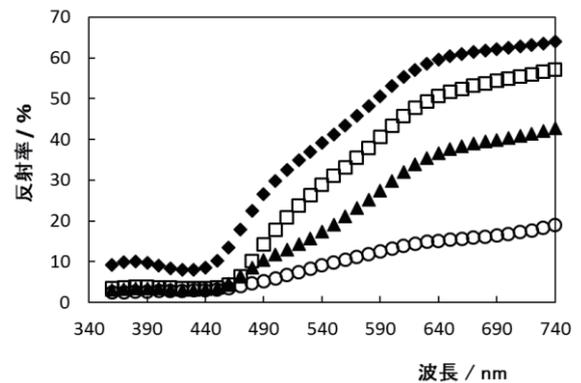


図4 玉ネギ外皮色素と酢酸銅Ⅱを媒染剤として先媒染法で染色した布の反射率：綿；◆、絹；▲、ウール；○、ナイロン；□

を入射光の波長に対してプロットしたものを示す。4種の試料はともに、360～460nmの波長領域では反射率は10%以下と小さく、470nmあたりから反射率は徐々に大きくなり、620nm～740nmの波長領域で、反射率が最も大きいことが分かった。紫～青色の光が吸収され、橙色から赤色の光が反射していると考えられる。目視でも綿、ナイロンの染色布は明るく、鮮やかな黄色味を帯びていた。今回2種類の媒染剤を用いて、それぞれの反射率を出したが2種類の媒染剤を用いて染色した布の反射率の差はあまりなかった。

3-3. 玉ネギ外皮染色布の k/s 値

図5に玉ネギ外皮色素で染色を行った染色布の k/s 値

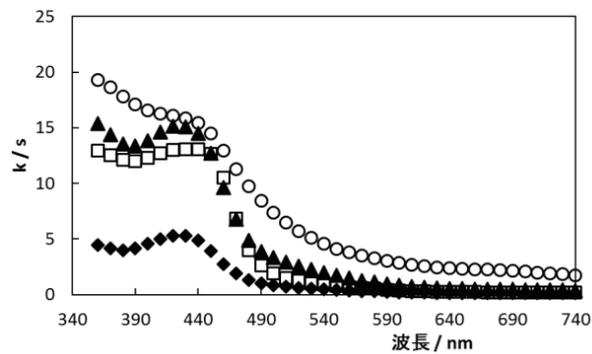


図5 玉ネギの外皮色素と酢酸銅Ⅱを媒染剤として先媒染法で染色した布の k/s 値: 綿; ◆、絹; ▲、ウール; ○、ナイロン; □

と波長の関係を示す。各試料はウールを除いて、ともに360～410nmあたりまでほぼ一定の k/s 値を示し420～430nmあたりに極大値を持ち、その後急激 k/s 値が低下する曲線を描いている。ウールは360nmで k/s 値が4種類の試料中最大の20を示し、その後入射光の波長が長くなるに従って k/s 値は低下し、420～430nmあたりにショルダーを持ち、その後急激に低下する曲線を描いている。4種類の布試料の中で最も濃色に染まったのは、全波長領域で k/s 値が最も大きいウールであった。目視でもウールが最も濃色に染まったことが確認できた。次いで絹、ナイロンであった。前述したが、ウール、絹、ナイロンはポリアミドであるため、そのアミノ基やカルボキシ基などが主たる染着座席となる。絹、ナイロンに比べてこれらの官能基が多いウールに多くの色素が染着したため濃色に染まったと考えられる。酢酸銅Ⅱと塩化銅Ⅱの2種類の媒染剤を用いて染色し、それぞれの k/s 値を測定したが、2種類の媒染剤による染色布の濃度の差はほとんどなかった。

3-4. 玉ネギ外皮染色物の洗濯堅ろう度試験

表1は玉ネギの外皮色素で4種の試料布の染色を行い、洗濯堅ろう度試験を行った結果である。汚染堅ろう度は全て5級となり添付白布を汚染することはなかった。染色布の変退色堅ろう度は綿、ナイロンともに4級、4-5級と変退色がほとんどなかった。絹の染色布は、2-3級と堅ろうとは言えず、さらに洗濯前の染色布は赤味を帯びた黄土色であったが、洗濯後は明るい茶色に変色した。これは濁色を形成していた色素の一部が退色したため、変色を起こしたと考えられる。堅ろうにするためには染色後に固着剤などを使用して変色、退色を防ぐ必要がある。ウールは3-4級で堅ろう度がよいとは言えない

表1 玉ネギ外皮染色物の洗濯堅ろう度

布	条件		洗濯堅ろう度	
	媒洗剤	媒染方法	変退色	等級 汚染
綿	酢酸銅Ⅱ	先媒染	4	綿 ウール 綿 ウール
	塩化銅Ⅱ		4-5	
絹	酢酸銅Ⅱ	先媒染	2-3	絹 綿 絹 綿
	塩化銅Ⅱ			
ウール	酢酸銅Ⅱ	先媒染	3-4	ウール 綿 ウール 綿
	塩化銅Ⅱ			
ナイロン	酢酸銅Ⅱ	先媒染	4	ナイロン 綿 ナイロン 綿
	塩化銅Ⅱ		4-5	

が、悪いとも言えない程度であった。

4. まとめ

玉ネギ外皮から簡便な方法で色素を抽出することができた。今回、4種類の布試料、2種類の媒染剤を用いて染色を行った結果、目視、k/s 値のいずれにおいてもウール、絹、ナイロンは濃色に染まった。染色布の洗濯堅ろう度試験を行った結果、4種の布試料のすべてが添付白布を全く汚染せず、さらに綿とナイロンは変色も退色も起こらず堅ろうであった。

食品廃棄物から色素を抽出して、染色方法を検討し、洗濯堅ろう度試験を行った結果、今回の方法で色素の抽出、染色を行えば、玉ネギ外皮色素による染色が実用化できることが明らかになった。

今回は洗濯堅ろう度試験の結果のみによる判断なので、今後は、耐光堅ろう度試験や摩擦堅ろう度試験などの染色物の用途に応じた堅ろう度試験を行い、実用化に向けてのデータを蓄積する必要があると考える。

謝辞

この研究の一部は、科学研究費助成金（基盤研究（C）課題番号17K00797）により行われました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 瀬戸房子, さつまいもの葉茎による染色, 鹿児島大学教育学部研究紀要, 43, 99-108 (1991)
- 2) 浅野春香, 島上祐樹, 飯田たつ江, 食品廃棄物を利用した染色加工方法, 愛知県産業技術研究所報告, 2006

- 3) 生野晴美, 堀内かおる, 岩崎芳枝, 染色教材への天然植物染料の適用—主として玉葱・紅茶の場合—, 家庭科教育学会誌, 34, (2), 31-36 (1990)
- 4) 後藤景子, 橘高純子, 小学校家庭科と関連させた「総合的な学習の時間」の構築—草木染めの教材化—, 京都教育大学紀要, 107, 115-122 (2005)
- 5) 駒津順子, 小松恵美子, 森田みゆき, 高等学校家庭科の染色教材開発—1 単位時間で行う玉ねぎ外皮染色—, 日本家政学会誌, 63, (3), 133-141 (2012)