

ブルーベリーによる染色における pH の影響

新本 唯佳・花田 美和子

神戸松蔭女子学院大学人間科学部

Author's E-mail Address: shinmoto@shoin.ac.jp

Effect of pH on Dyed Color Resulting from Blueberry Dye

SHINMOTO Yuika, HANADA Miwako

Faculty of Human Sciences, Kobe Shoin Women's University

Abstract

We used blueberries to dye samples of cotton, wool, and plain-woven silk cloth in order to investigate the relationship between dyeing conditions and color. The staining solution was prepared by heating frozen blueberries in water at 60°C to extract the liquid dye. Hydrochloric acid, sodium bicarbonate, and sodium hydroxide were added to make dyes with pH levels of 2, 4, 6, and 8. The cloth samples were dyed at ambient temperatures for 15, 30, or 45 minutes. Lightness (L^*) and chromaticity (a^* and b^*) were measured for each of the dyed cloth samples and different colors were obtained depending on the combination of material and pH. The dyed color was lighter for cotton and darker for silk and wool at all pH levels. Lower-pH dyes resulted in a red color whereas higher-pH dyes resulted in a blue color. The raw wool that was used to make the wool cloth was also dyed with the blueberry solution and then washed with a neutral detergent to investigate the effect of repeated washing. A measurement of color values for the dyed raw wool revealed similar trends to those obtained for the cloth samples but did not show any effect from repeated washing.

ブルーベリーを用いて試料布を染色し、染色条件と色との関係を検討した。試料布には、綿、羊毛、絹の平織布を用いた。ブルーベリーは冷凍のものを用い、水を加え、60°Cで煮出して染色液を抽出した。これに塩酸、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムを用いて、pHを2、4、6、8の4種類の染色液を調整した。染色は常温で行い、染色時間は15分、30分、45分とした。染色された布の測色をおこない、 $L^*a^*b^*$ 値を得た。その結果、試料布の素材、染色液のpHによってそれぞれ異なる色が得られた。綿はいずれのpHにおいても薄く染まり、絹と羊毛では綿よりも濃色に染まった。また、pHが低いほうが赤みが

強くなり、pHが高いほうが青みが強くなったが、pH8ではL*値が高くなり、最も薄い色に染まった。さらに、ブルーベリーを使って羊毛の原毛を染色した。原毛は中性洗剤を用いて洗毛し、洗毛の回数を、1回、2回、3回とし、洗毛回数による違いを検討した。染色された羊毛繊維の測色を行った結果、前述の試料布と同様の傾向がみられたが、洗毛回数による違いはみられなかった。

キーワード：天然染料、羊毛、アントシアニン、CIE L*a*b* 表色系、原毛

Key Words: natural dye, wool, anthocyanin, CIELAB space, raw wool

1. はじめに

六甲山牧場では11種類の羊を飼育しており、その原毛は牧場のウールクラフト体験コーナーでマスコット作りに使われているほか、羊毛フェルトの材料としてパッケージに入れられて販売されている。ウールクラフト体験で使用する羊毛は、主にコリデール系、マンクスロフトン、ブラックウェルシュマウンテン系であるが、コリデール系の羊毛は白色で、染色して用いることができる⁴⁾。

著者らは大学の地域連携事業として、神戸市の農産物の有効利用と地域活性化を目的とした研究をおこなっている。六甲山牧場の羊毛は地域資源として有用であり、特に染色材料となり得る農産物との組み合わせで、独自の色をもった羊毛繊維を作り出すことができ、付加価値をもった商品の開発につながると考えた。

神戸市は農業が盛んであり、染色材料になり得る果実類も栽培されている。その中でもベリー系の果実等には赤紫系の色素であるアントシアニン類が含まれており、従来から食品への色素添加物として利用されているが⁶⁾、テキスタイルにおいては耐光堅ろう度が低いことから商品化が難しいとされている。しかし、その色合いの豊富さとともに抗菌性や紫外線遮蔽性があることから、媒染等を含めた染色条件についての検討がなされている^{2) 7)}。また、羊毛繊維はイオン結合に関与するアミノ酸を多く含み、さらに染料分子との水素結合、ファンデルワールス結合、配位結合なども伴って、綿や絹よりも発色性に富み、比較的堅牢な染色が可能である³⁾。

そこで本研究では、神戸市内で栽培されている農産物のひとつであるブルーベリーの規格外品の有効利用を想定しながら、羊毛・綿・絹の平織布および羊毛繊維のブルーベリー染めの方法を検討し、pHの変化によって色のバリエーションを作ることを目的とした。また、原毛は中性洗剤を用いて洗浄し、汚れと油脂成分を取り除いた状態で染色するが、予備実験によると洗浄の度合いによって染着の程度が変わってくる傾向がみられたため、洗浄の回数との関係についても検討した。

2. 実験

2.1 目的

繊維の素材や染色条件と色との関係、また原毛の洗毛回数や染色条件と色との関係を検討

することを目的とした。

2.2 試料

2.2.1 染料植物

市販のカナダ産の冷凍ブルーベリーを用いた。

2.2.2 試料布および試料繊維

試料には JIS L 803 準拠の試験用添付白布（綿、絹、毛）5cm × 5cm および六甲山牧場から提供されたコリゲール種⁵⁾の原毛を用いた。

2.3 実験方法

2.3.1 色素の抽出

冷凍ブルーベリー約 200g を自然解凍し、つぶさずに不織布の水切り袋に入れたものを、約 1L の蒸留水に漬けて 80℃ で 20 分間加熱し、染料液を得た。染料の抽出は 1 回とし、これを試料布や原毛の染色に用いた⁵⁾。

2.3.2 染料液の pH 調整

得られた試料布染色用の染色液を、5%塩酸、10%炭酸水素ナトリウム水溶液、4%水酸化ナトリウム水溶液を用い、pH が 2,4,6,8 となるように調整した。原毛染色用の染色液も同様の手順で、pH が 3,5,8 となるように調整した。pH の測定には、HORIBA 製 COMPACT pH METER B-211 を用いた。

2.3.3 原毛の洗毛処理

洗毛回数が 1～3 回の羊毛繊維を各 25g 得るため、以下の手順で原毛の洗毛処理を行った。まず、原毛 75g を 60℃ の湯に 30 分つけおきした後、洗剤液中で手洗いし、軽く絞った。洗剤液は、60℃ の湯 3L 中に 15mL の中性洗剤を加えて作製した。手洗い後の原毛から約 3 分の 1 を取り分け、これを 40℃ の湯ですすぎ、洗濯ネットに入れて洗濯機で 20 秒脱水した。残った原毛を再び手洗いし、半量はすすいだ後に脱水、残りは再び手洗い、すすぎを行い、脱水した。脱水後、各試料を自然乾燥させた。以降、各試料を手洗いの繰り返し数に応じて、1 回洗い、2 回洗い、3 回洗いの羊毛繊維と呼称する。

2.3.4 染色

2.3.4.1 試料布の染色

綿、絹、毛の試料布で、染色時間を 15 分、30 分、45 分とした試料を各 1 枚得るため、以下の操作を行った。まず、常温の染色液に綿、絹、毛を各 3 枚浸漬し、染色した。浴比は 1:80 とした。15 分の浸漬とすすぎ洗いを 1～3 回繰り返した。すすぎ洗いは水道水で行い、実験室内で自然乾燥させた。

2.3.4.2 羊毛繊維の染色

洗毛回数が異なる3種類の羊毛繊維を3gずつ、湯煎バスで50℃に温めた染色液（pH5）に45分間浸漬し、染色した。羊毛繊維はフェルト化しやすいため染色回数は1回とした⁵⁾。浴比は1:40とした。また、同様の手順で1回洗いの羊毛繊維を3gずつ、pHの異なる3種類の染色液（pH3,5,8）にて染色した。

2.3.4 測色

コニカミノルタ製の分光測色計CM-600dを用いて試料を測色し、結果はCIE L*a*b*表色系によって表した。試料布は1枚につき3か所で測定し、平均値を求めた。羊毛繊維は1種類ずつ、直径25mm、高さ18mmの紙筒に詰め、作業台の色が測色に影響しないようにした上で、3か所で測定し、平均値を求めた。

また、得られたL*a*b*値から彩度を表すc*値および色差を表すΔE*ab値を求めた。

3. 結果および考察

3.1 試料布の比較

3.1.1 素材による比較

表1および図1で示すL*値を比較すると、染色条件によって異なるものの、絹が最も染まりやすく、毛は比較的染まりやすく、綿は染まりにくい傾向がみられた。また、表1および図2に示すように、色相では、綿は比較的青みが強くなる一方で赤みが弱くなる傾向、絹は青み、赤み共に染まる傾向があった。毛は色相の変化が最も大きく、染色条件による影響が大きいといえる。さらに、表2および図3に示す、15分染と45分染のΔE*ab値を比較すると、綿や絹は時間をかけて徐々に染まり、毛は短時間である程度染まる傾向がみられた。

表1 染色布のL*a*b*値

pH	素材	染色時間 (分)											
		15				30				45			
		L*	a*	b*	c*	L*	a*	b*	c*	L*	a*	b*	c*
2	綿	61.66	7.91	-11.93	14.31	56.65	10.80	-13.13	17.00	55.65	10.41	-13.52	17.06
	絹	67.99	8.90	-5.63	10.53	63.66	11.66	-7.19	13.70	61.40	12.11	-7.38	14.18
	毛	64.84	14.83	-2.70	15.07	59.86	17.99	-3.32	18.29	59.86	18.62	-2.06	18.73
4	綿	73.73	4.47	-2.12	4.95	66.59	8.27	-5.75	10.07	63.66	10.48	-5.40	11.79
	絹	59.22	8.97	-13.06	15.84	50.45	14.57	-14.38	20.47	46.15	16.06	-14.16	21.41
	毛	57.03	7.64	-12.94	15.03	53.02	8.73	-13.42	16.01	50.67	10.12	-14.18	17.42
6	綿	79.28	1.49	-0.84	1.71	77.34	1.95	-2.10	2.87	73.88	2.74	-2.93	4.01
	絹	72.90	1.51	-1.78	2.33	68.98	1.93	-3.74	4.21	64.74	3.30	-5.74	6.62
	毛	77.05	2.28	1.03	2.50	74.32	2.24	0.10	2.24	72.89	1.81	-0.52	1.88
8	綿	85.80	0.79	1.62	1.80	85.24	0.87	2.12	2.29	84.96	0.97	2.51	2.69
	絹	81.93	1.22	3.60	3.80	81.43	1.10	4.49	4.62	80.82	1.05	5.67	5.77
	毛	79.55	2.32	3.91	4.55	79.05	2.16	4.76	5.23	78.24	2.19	6.07	6.45

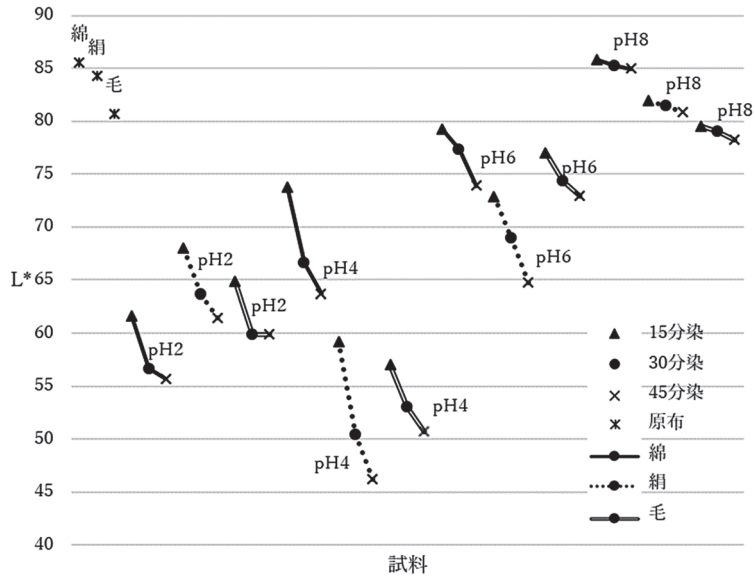


図1 染色時間による試料布のL* 値の変化

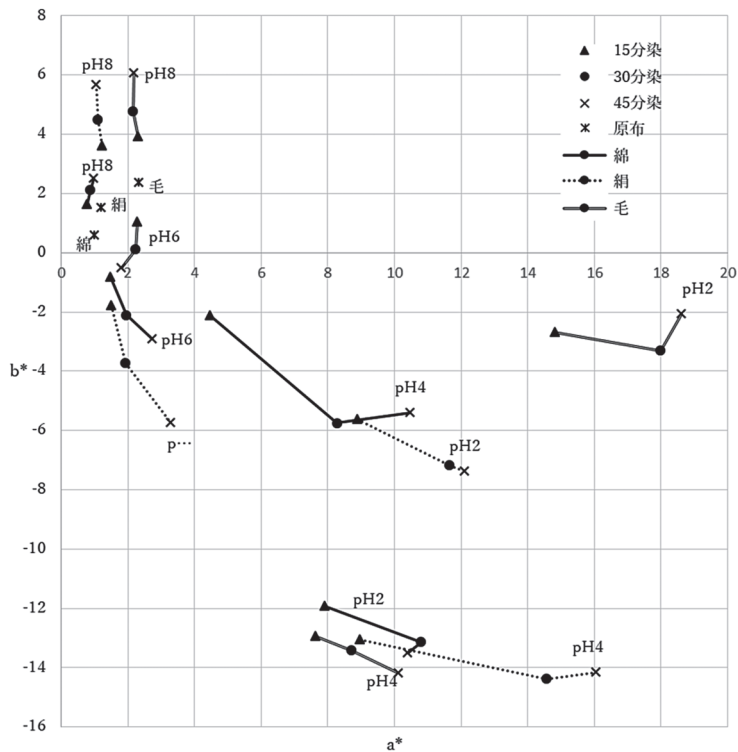


図2 染色時間による a* 値および b* 値の変化

表 2 試料布間の ΔE^*ab 値

染色液	素材	ΔE^*ab 値					
		15分染-30分染	30分染-45分染	15分染-45分染	原布-15分染	原布-30分染	原布-45分染
pH2	綿	5.91	1.14	6.70	27.83	33.45	34.36
	絹	5.37	2.31	7.54	19.32	24.65	26.80
	毛	5.93	1.41	6.29	20.80	26.66	26.80
pH4	綿	8.87	3.69	12.18	12.60	21.26	24.58
	絹	10.49	4.56	14.91	29.95	39.64	43.76
	毛	4.18	2.83	6.94	28.66	32.48	35.14
pH6	綿	2.36	3.64	5.92	6.44	8.68	12.30
	絹	4.40	4.88	9.25	11.78	16.13	20.88
	毛	2.88	1.62	4.46	3.86	6.74	8.32
pH8	綿	0.75	0.49	1.24	1.08	1.57	2.01
	絹	1.03	1.33	2.35	3.09	4.08	5.37
	毛	1.00	1.54	2.53	1.90	2.89	4.43

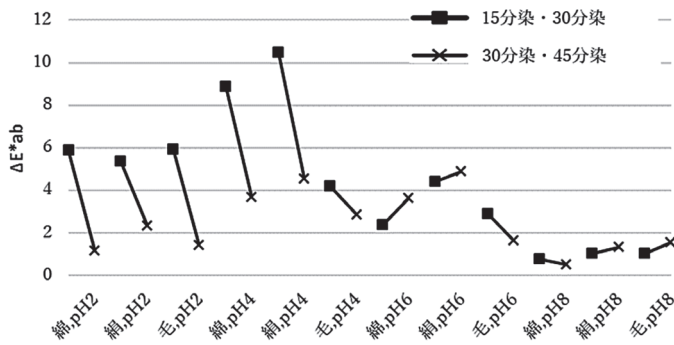


図 3 染色時間による色差の比較

3.1.2 染色液の pH と染色時間による比較

図 2 に示すとおり、染色時間による色相の変化について、いずれの試料も pH2 および pH4 では b^* 方向への変化より a^* 方向への変化の方が大きく、pH6 では a^* 方向への変化より b^* 方向への変化の方が大きい傾向にあった。

表 2 および図 3 によると、pH2 および pH4 では、いずれの試料においても 15 分染色した試料と 30 分染色した試料の色差が大きく、30 分と 45 分では色差が小さい傾向がみられる。表 2 に示す、原布からの色差の推移をみると、最初の 15 分の色差が最も大きく、経過時間 15 分ごとに、色差の変化が小さくなっている傾向がみられる。特に pH2 の綿と毛においては、表 1 に示される 30 分と 45 分の L^* 値の差が綿では 1、毛では 0 であり、表 2 に示される ΔE^*ab 値は綿が 1.14、毛が 1.41 と、どちらも僅かであった。pH6、pH8 では、いずれの試料においても 15 分と 30 分、30 分と 45 分の各色差は同程度であった。

3.1.3 染色液の pH による色の変化

染色した全ての試料布において、表 1 および図 1 に示される L* 値を比較すると、pH4 で染色した絹、pH4 で染色した毛、pH2 で染色した綿の順に濃色に染まった。タンパク質繊維とセルロース繊維は共に酸性～弱酸性の染色液でより濃色に染まるようだが、染まりやすい染色液の pH が異なる傾向にある。ほとんどの染色液で、各素材の 45 分染時の L* 値の差は 10 以下であるが、pH4 においては綿の L* 値のみ高く、最も低かった絹との L* 値の差は 17.51 であった。綿は pH4 では特に染まりにくい傾向にあると考えられる。また、絹と毛では図 2 に示すように、pH2 より pH4 の方が、青味が強くなる傾向にあるが、綿では pH4 より pH2 の方が、青味が強くなる傾向にある。また、pH2 と pH4 で 45 分間染めた毛は、表 1 に示す c* 値が近似の、青紫と赤紫に染め分けることが出来た。図 2 に示すとおり、pH6 で 45 分間染色した綿と絹は薄く染まり、毛はごく薄く染まった。表 2 に示す、原布との ΔE^*_{ab} 値は綿が 12.30、絹が 20.88、毛が 8.32 であった。また、図 2 に示すように、pH6 で染めた毛は原布に比べて b* の値が青方向に変化した。原布に黄味があるため、色相では無彩色に近づいていた。図 1 のとおり、pH8 では、いずれの試料も、ごく薄く染まる傾向にあった。どの試料も染色時間が長いほど、僅かに黄味が強く、彩度が高くなり、明度が低くなる傾向にあるが、原布からほとんど変化しなかった。表 2 に示す 45 分間染めた試料布の原布との ΔE^*_{ab} 値は綿が 2.01、絹が 5.37、毛が 4.43 とごく僅かであった。

3.2 羊毛繊維の比較

3.2.1 原毛の洗毛回数による比較

表 3 に示すとおり、染色前の羊毛繊維において、洗毛回数による色差は小さく、最も差があった 1 回洗いと 2 回洗いでも、 ΔE^*_{ab} 値は 1.83 であった。原毛の洗毛回数によって、羊毛繊維の色に変化はみられなかった。図 4 によると、pH5 で染色した洗毛回数の異なる羊毛繊維は、いずれも灰がかった赤紫に染まった。表 4 に示すとおり、各羊毛繊維間の ΔE^*_{ab} 値は最大で 2.46 であり、ごく僅かであり、目視でも、明らかな色の違いは確認できなかった。原毛の洗毛回数による染色への影響は少ない傾向にあると考えられる。

表 3 洗毛回数の異なる羊毛繊維間の色差

洗毛回数 (回)	ΔE^*_{ab}		
	1	2	3
1	-	1.83	1.73
2	-	-	0.62
3	-	-	-

表 4 pH5 で染色した洗毛回数の異なる羊毛繊維間の色差

洗毛回数 (回)	ΔE^*_{ab}		
	1	2	3
1	-	2.46	2.46
2	-	-	1.49
3	-	-	-

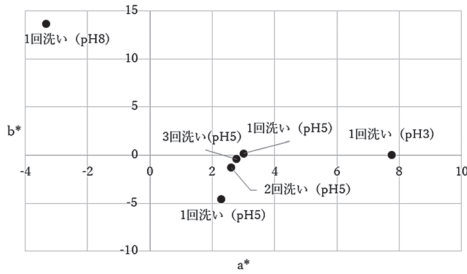


図4 染色後の羊毛繊維の a*b* 値

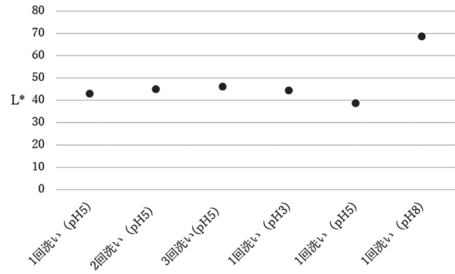


図5 染色後の羊毛繊維の L* 値

表5 羊毛繊維および染色後の羊毛繊維の L*a*b* 値

pH	洗毛回数 (回)											
	1				2				3			
	L*	a*	b*	c*	L*	a*	b*	c*	L*	a*	b*	c*
染色前	84.55	-1.44	15.47	15.54	83.79	-1.45	17.13	17.19	84.10	-0.92	17.06	17.08
5	43.06	3.01	0.19	3.02	44.97	2.61	-1.31	2.92	46.14	2.78	-0.40	2.81
3	44.37	7.76	0.05	7.76	-	-	-	-	-	-	-	-
5	38.64	2.28	-4.55	5.09	-	-	-	-	-	-	-	-
8	68.71	-3.34	13.64	14.04	-	-	-	-	-	-	-	-

表6 原布の L*a*b* 値

素材	L*	a*	b*	c*
綿 (原布)	85.54	1.01	0.59	1.17
絹 (原布)	84.21	1.2	1.51	1.93
毛 (原布)	80.67	2.33	2.37	3.32

3.2.2 染色液の pH による比較

図5のとおり、pH3とpH5は比較的濃色に染まり、pH8は薄く染まった。図4によると、pH3では灰がかった赤紫、pH5では灰がかった青紫、pH8では薄い黄緑に染まった。表5に示すとおり、染色液のpHと測色結果との関係性は、明度、色相ともに表1に示した試料布の測色結果と同様の傾向がみられ、pH2,3では比較的赤みが強く濃色、pH5,6では比較的青みが強く濃色、pH8では比較的黄みが強く淡色となった。pH8において、試料布の染色時は無彩色に近い色相であったが、羊毛繊維の染色では緑色を呈した。表6に示す、原布のL*a*b*値と比較して、染色前の羊毛繊維は黄みが強く、緑方向の色相にあることや、染色条件の違いによって染色結果が異なると考えられる。

4. まとめ

繊維の素材や染色条件と色との関係、また原毛の洗毛回数や染色条件と色との関係を検討するため、冷凍ブルーベリーを煮出した液の pH を調整して作製した 7 種類の染色液を用いて綿、絹、毛の試料布および 1～3 回の洗毛を行った原毛を染色した。その結果、試料布では絹が最も染まりやすく、毛は比較的染まりやすく、綿は染まりにくい傾向がみられた。また、素材と染色液との組み合わせによって色相が異なり、毛は色相の変化が最も大きくなった。綿や絹は時間をかけて徐々に染まり、毛は短時間である程度染まる傾向がみられた。より濃色に染まった試料は、pH4 で染色した絹、pH4 で染色した毛、pH2 で染色した綿であった。羊毛繊維では、染色前、染色後ともに、洗毛回数による色差はみられず、いずれも灰がかった赤紫に染まった。今回用いた原毛では、洗毛回数による染色への影響は少なく、中性洗剤による洗浄 1 回で十分染色に適する状態になったといえる。羊毛繊維でみられた染色の傾向は、毛の試料布で見られた傾向と同様で、pH2,3 では比較的赤みが強く濃色、pH5,6 では比較的青みが強く濃色、pH8 では比較的黄みが強く淡色となった。

このことから、ブルーベリーの染料液の pH を変化させることで、赤みから青みの色を作ることができることがわかった。特に羊毛の場合、染料液は酸性が適しているといえる。また、羊毛は繊維自体が黄みを帯びていることから、鮮明な淡色に染めたい場合には洗毛の後漂白を行うことも有効と考えられる。

アントシアニンは紫外線に対して不安定であり退色しやすいため、このことが商品化等のデメリットになっている。これに対しては、媒染剤を用いることによって色素の定着や染色堅牢性を高められる可能性がある。

5. 謝辞

羊毛の原毛をご提供くださった六甲山牧場のスタッフの皆様、予備実験を担当された藤原奈々さん、予備実験のブルーベリーをご提供くださった Kobe Sweets Garden の波々伯部 宏様に心より感謝申し上げます。

6. 文献

- 1) 文化服装学院編、アパレル染色論、文化出版局 (2013)
- 2) 葛西美樹、安川あけみ、神鳥和彦、繊維製品消費科学 58 (6)、p503-511 (2017)
- 3) 日本羊毛産業協会、羊毛の構造と物性、繊維社 (2015)
- 4) 六甲山牧場、<https://www.rokkosan.net/>、2019/12/1
- 5) 寺村祐子、ウールの植物染色、文化出版局 (1984)
- 6) 津田孝範、須田郁夫、津志田藤二郎、アントシアニンの科学、建帛社 (2009)

- 7) 安川あけみ、前田圭香、日本家政学会誌 vol.69、No.1、p18-26 (2018)

(受付日 : 2019. 12. 10)