

## 藍の生葉染めにおける絹の赤紫染色の条件

牛 田 智, 谷 上 由 香

(武庫川女子大学生生活環境学部)

原稿受付平成 10 年 3 月 13 日 ; 原稿受理平成 10 年 7 月 8 日

Dyeing of Silk Fabrics in Red-Purple Shade  
with Fresh Leaves of the Japanese Indigo Plant

Satoshi USHIDA and Yuka TANIGAMI

*School of Human Environmental Sciences, Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558*

Silk fabrics were dyed in an extract of fresh leaves of the Japanese indigo plant, *Polygonum tinctorium* Lour., under various conditions. After dyeing, the dyes on the fabrics were extracted with dimethylsulfoxide. HPLC analysis of the extract indicated the presence of indigo (blue dye) and indirubin (crimson dye) in the dyed fabrics. The ratios of the amount of indirubin ( $M_{ir}$ ) to that of indigo ( $M_{in}$ ) in the dyed fabrics were determined for the dyed specimens. The relationship between  $M_{ir}/M_{in}$  and dyeing conditions was discussed. The favourable conditions for dyeing silk fabrics a red-purple shade are as follows: 1) the presence of 20-30% ethanol in the dyeing solution, 2) the pretreatment of the silk fabrics with alkaline such as sodium carbonate aq. solution, 3) a relatively high dyeing temperature.

(Received March 13, 1998; Accepted in revised form July 8, 1998)

**Keywords:** natural dye 天然染料, dyeing 染色, natural indigo 藍, indigo インジゴ, indirubin インジルビン, indican インジカン.

### 1. 緒 言

藍の生葉染めは、絹などを新鮮な藍の葉を用いて染色する方法である。青色のインジゴが繊維中に生成する過程で、その構造異性体である赤色色素のインジルビンを生成させ、赤紫色に染色をすることが可能である。特に、高温で生葉染めを行うと赤紫色に染まることが知られている (アキヤマ 1997; 山崎 1997)。これは、藍の葉に含まれているインジゴの前駆体であるインジカンから、インジゴが生成する際の副反応としてインジルビンが生成するためである。すでにわれわれは、試薬のインジカンおよびその類縁体である酢酸インドキシルを用いて、藍の生葉染めの過程でインジルビンが生成しやすい条件について検討した (牛田等 1998)。その結果、高温、アルカリ性の染浴でインジルビンの生成が顕著であることなどがわかった。ここでは、これらの結果をもとに、実際の生葉を用いて、絹布を赤紫色に染色する条件を詳しく検討する。

### 2. 実験方法

#### (1) 機 器

前報 (牛田等 1998) と同様の機器を用いた。なお、生葉の粉碎には、ハンディー型のパワーホモジナイザー (井内盛栄堂 S-203 型) を使用した。

#### (2) 試 料

藍の生葉には、小上粉という品種の蓼藍 (*Polygonum tinctorium* Lour.) の、自家栽培したのものを使用した。葉は、穂が出る前の 9 月に採取した、緑の濃いものを用いた。染色用の試験布には、30 mm × 30 mm (60 mg) の平織の絹布を用いた。その他の試薬や溶媒は、和光純薬工業 (株) の特級試薬を用いた。リン酸緩衝液は、各種のリン酸のナトリウム塩を用いて調製した。

#### (3) 生葉染めの方法

生葉約 2.5 g をホモジナイザーで数枚ずつ約 30 秒間粉碎したものを、ピーカーに入れておいた 50 ml の水またはエタノール-水の混合溶媒に加え、5 分間放

置した後、葉を取り除くために脱脂綿で濾過をした。濾過までの時間が長くと染色の結果が思わしくなかったこと、葉の中の有効成分は、ホモジナイズしてから溶媒で抽出しており、十分溶液中に溶解していると考えられることから、濾過までの時間は5分とした。

その濾液（この液のことを、今後「生葉液」と称する）の10 mlずつを4本の試験管に入れ、ラバーセプタムで密閉して1時間放置した。その後、下に記した所定のアルカリ処理をした絹布（30 mm×30 mm）を入れ、所定温度で1時間浸漬した。布を入れたときに軽く攪拌し、むら染めにならないよう注意した。浸漬中は、試験管のふたはあけておいた。染色終了後はただちに水洗いを行った。

布のアルカリ処理は、0.5 mol/l 炭酸ナトリウム水溶液あるいは、各 pH の 0.1 mol/l リン酸緩衝液に5分間浸漬しておいたものを取り出し、自然乾燥させることで行った。その際布が吸収したアルカリ液の量は自重の約1.8倍の量であった。

#### (4) 中規模での生葉染め

生葉 28 g をはさみで刻んで、袋状のガーゼの中に入れ、輪ゴムで口を縛ったものを1 l のビーカー中の20%エタノール水溶液 500 ml に浸し、ガーゼに入った生葉を粘りがでるくらいまで10分間ほど揉んだ（箕輪 1997）。その後、生葉を入れたまま、ビーカーをラップでおおい50分間放置した。0.5 mol/l 炭酸ナトリウム水溶液に浸して乾燥させた絹布（180 mm×180 mm）を、この液に1時間浸漬し、ときどき布をガラス棒で軽く攪拌した。染色終了後水洗いした。

#### (5) 分析

染色布は、測色計で測色し、 $L^*a^*b^*$  表色系の数値を求め、色度図に表した。値は、表面の3カ所の平均値をとった。その後、染色布の一部（10 mm×10 mm, 6.7 mg）から色素をジメチルスルホキシド（DMSO）で抽出して、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）でインジゴとインジルピンを定量した。

### 3. 結果と考察

一般に藍の生葉染めは、葉をミキサーで粉碎したり刻んでインジゴの前駆体であるインジカンを出させ、葉の中に含まれる酵素で加水分解して、インドキシルを生成させ、これを絹布に染み込ませてインジゴを生成させる（高木 1996；山崎 1997）、という方法がとられる。前報（牛田等 1998）において、藍の葉に含まれるインジカンが加水分解して生成するインドキシ

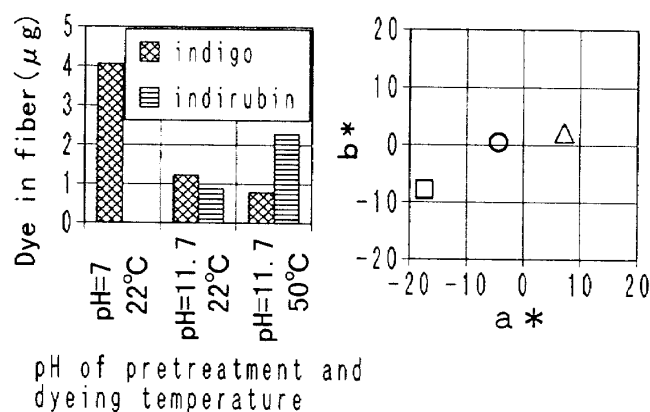


Fig. 1. Left: Amount of indigo and indirubin ( $\mu\text{g}$ ) in silk fabric (10 mm×10 mm, 6.7 mg) after dyeing with fresh leaves of the Japanese indigo plant. Right: CIELAB coordinates for each dyed fabric dyed at various temperatures

Symbols denote pH of the pretreatment and dyeing temperature: □, pH = 7, 22°C; ○, pH = 11.7, 22°C; △, pH = 11.7, 50°C.

ルから、インジゴよりもインジルピンを多く生成させるには、アルカリ性条件が好ましいことがわかっている。しかし、アルカリ条件ではインジカンの酵素による加水分解が阻害されるので、生葉を粉碎後、中性条件でインジカンを十分加水分解すべく1時間放置し、絹布を浸漬する直前に緩衝液を加えてアルカリ性にして染色してみた。しかしこの方法では、すぐにインジゴが生成してしまい、布には、液中で生成したインジゴが附着するだけでほとんど染着しなかった。そこで、染色布を、アルカリ性の炭酸ナトリウム水溶液であらかじめ処理してから用いることにした。また、温度が高い方がインジルピンの生成比が大きいことから、高温（50°C）での染色も試みた。

この方法により、絹布を赤紫色に染色できることがわかった。染色条件と染色布の測色結果、および染色布中のインジゴ・インジルピンの定量的結果を Fig. 1 に示した。通常生葉染めと同じように、布のアルカリ処理を行わず染色したものでは、インジルピンは生成せず、染色布の色も少し緑みのある薄い青であった。それに対し、布をアルカリ処理したものは、インジゴと同程度のインジルピンが生成し赤味が増し、50°Cで染色を行ったものは、さらにインジルピンの比率が高まり、赤紫色に染まった。

インジルピンが生成する反応は、前報でも述べたように、インジカンが加水分解して生成したインドキシ

## 藍の生葉染めにおける絹の赤紫染色の条件

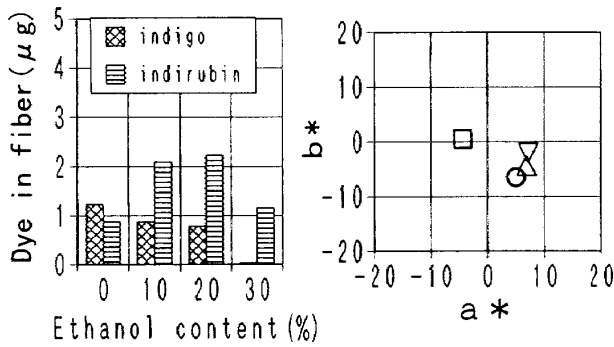


Fig. 2. Left: Change in indigo and indirubin content in silk fabrics with an increase in the concentration of ethanol in dye bath; the fabrics (the same size as in Fig. 1) were treated in a sodium carbonate aq. solution and then dyed with fresh leaves of the Japanese indigo plant. Right: CIELAB coordinates for each dyed fabrics

Symbols denote the ethanol concentration in dye bath. □, 0%; ○, 10%; △, 20%; ▽, 30%.

ルから生じるイサチンが関与していると思われるが、水溶性の低いイサチンを可溶化すべく、エタノールを含む生葉液を用いて染色を行った。なお、前報では、アルコールとしてメタノールを用いたが、ここでは、一般的に入手の容易なエタノールを用いた。メタノールでもエタノールでも効果に差がないことは、別途確認した。また、インドキシルの酵素による加水分解が、高濃度のエタノールの存在で阻害されることのないように、染浴中のエタノール含量は30%以下とした。

粉碎した生葉に、エタノール組成が0~30%のエタノール-水を加えて作った生葉液をしばらく(1h)置いた後、炭酸ナトリウム水溶液で処理した絹布を浸漬して室温(22℃)で染色した。Fig. 2に示したように、染色液のエタノール含量が増えるとともに、染色布上のインジゴに対するインジルビンの割合が増加し、染色布の色はエタノールが0%の時はくすんだ青であったのが、10%の時には、青みの強い紫となり、30%では青みがなくなり赤紫色となった。以上のことから、エタノールを20~30%含む溶媒を用いるのが赤紫染色に適していることがわかった。

次に、アルカリ処理布の処理pHの違いを、エタノールを含む染色液で検討した。アルカリとしてはpH 12.3付近に緩衝領域のあるリン酸緩衝液を用いた。Fig. 3に示したように、pHが高くなるほどインジルビンの生成比が増大し、染色布の色も赤紫色になった。

Fig. 1において、温度が高くなるとインジルビンの

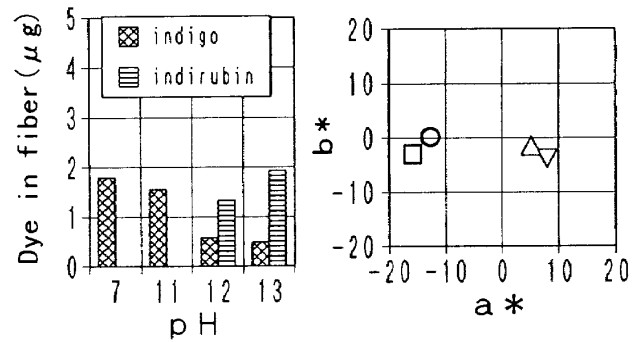


Fig. 3. Left: Change in indigo and indirubin content in silk fabrics with an increase in pH of solution of the pretreatment of the fabrics; the fabrics (the same size as in Fig. 1) were treated in a phosphate buffer of various pH and then dyed with a 30% ethanol solution of fresh leaves of the Japanese indigo plant. Right: CIELAB coordinates for each dyed fabrics

Symbols denote pH of pretreatment: □, pH=7; ○, pH=11; △, pH=12; ▽, pH=13.

生成量が増えることを示したが、その温度の効果についてさらに詳しく検討した。粉碎した生葉に、20%エタノール-水を加えて作った生葉液をしばらく(1h)放置後、温度を上げて、炭酸ナトリウム水溶液で処理した絹布を各温度(22℃, 30℃, 40℃, および50℃)で染色した。染色温度が高くなると、Fig. 4に示したように、染色布中のインジルビン量が増え、赤みが増すことがわかった。またこの条件にすれば、「煮染め」といった高温にする必要はなく、50℃で十分な赤紫色が得られることがわかった。

さらに、室温染色時にはくすんだ青にしか染色されなかった、エタノールを含まない生葉の液で染色した場合にも、染色時の液温を50℃にするとインジルビンの生成量が増え、赤みを帯びた染色布を得ることができた(Fig. 5)。ただ、この条件ではインジゴの生成量も多く、エタノールを含む生葉液で染色する方が、きれいな赤紫に染まることがわかった。

上述の染色は、条件検討をしやすいように、絹の小片(30mm×30mm)で行ったが、実際的な染色として、炭酸ナトリウム水溶液で処理したハンカチ程度の大きさの絹布の染色を、20%のエタノールを含む生葉液で行ったところ、赤紫色に染色することができた。

## 4. 結 語

藍の生葉で煮染めをすることで、赤紫色に染色でき

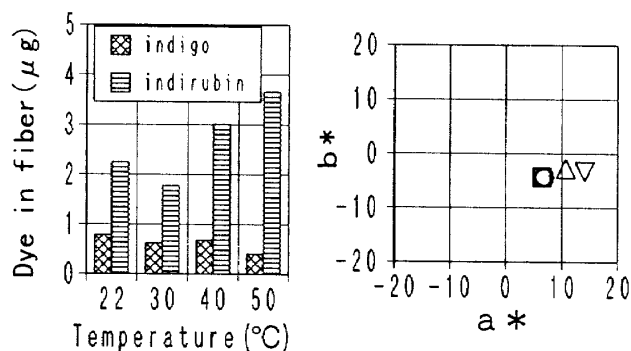


Fig. 4. Left: Change in indigo and indirubin content in silk fabrics with an increase in temperature of dye bath; the fabrics (the same size as in Fig. 1) were treated in a sodium carbonate aq. solution and then dyed with a 20% ethanol solution of fresh leaves of the Japanese indigo plant. Right: CIELAB coordinates for each dyed fabrics

Symbols denote dyeing temperature:  $\square$ , 22°C;  $\circ$ , 30°C;  $\triangle$ , 40°C;  $\nabla$ , 50°C.

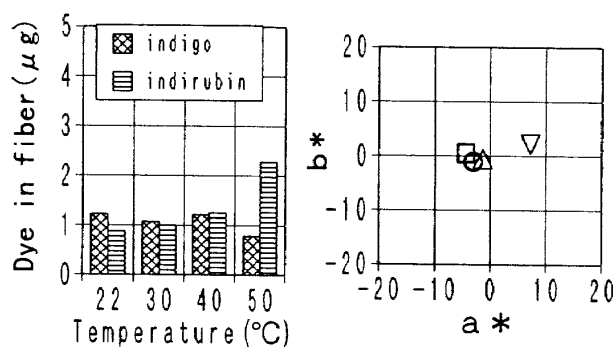


Fig. 5. Left: Change in indigo and indirubin content in silk fabrics with an increase in temperature of dye bath; the fabrics (the same size as in Fig. 1) were treated in a sodium carbonate aq. solution and then dyed with the solution of fresh leaves of the Japanese indigo plant without ethanol. Right: CIELAB coordinates for each dyed fabrics

Symbols denote dyeing temperature:  $\square$ , 22°C;  $\circ$ , 30°C;  $\triangle$ , 40°C;  $\nabla$ , 50°C.

ることは知られていたが、煮て染めることは、繊維の劣化をもたらすなど、いろいろな意味において好ましくない。藍の生葉染めにおいて、弱アルカリ処理をした絹布を、エタノールを混ぜた生葉液で染めることで、インジルピンを積極的に生成させて、通常の生葉染めの青の染色布だけでなく、条件を少し変えて、青紫から赤紫色の染色布を得ることができた。使う生葉の状態によって、生葉に含まれるインジカンの量や酵素反応の起こり方などが異なるため、同じ条件で染めても染色結果に幾分かの違いは見られたが、条件の違いによる結果の傾向は同じであり、ある程度再現性のある結果を得ることができた。

#### 引用文献

- アキヤマセイコ (1997) 藍草の煮染め方法, 染織  $\alpha$ , No. 196, 46-49  
 箕輪直子 (1997) 『たねから育てるあいの生葉染め絵本』, 文一総合出版, 東京  
 高木 豊 (1996) 藍の生葉染め基礎知識入門, 染織  $\alpha$ , No. 182, 18-23  
 牛田 智, 谷上由香, 太田真祈 (1998) 藍の生葉染めの過程におけるインジルピン生成の条件, 家政誌, **49**, 389-395  
 山崎青樹 (1997) 『草木染の技法全書 I 糸染・浸し染の基本』, 美術出版社, 東京, 97-99