

研究資料

天然染料によるインドネシアBATIKの染色(1)

—Ceriops. candolleana ARN.抽出液による染色と SoloのBATIK工房のSoga Brown抽出液による染色—

Dyeing of the Indonesian Batik with Natural Plant Pigments (1)
—Dyeing with the Extracts of Ceriops. candolleana ARN. and of Soga Brown from the BATIK industry in Solo.—

田中 陽子 Yoko Tanaka Otani Women's Junior College

Abstracts

The bark of *Ceriops. candolleana* ARN., which is one of the Soga Brown of the traditional Batik dyestuffs, contains useful pigments to dye textiles brown. The color effects of both *Ceriops. candolleana* ARN. and Soga Brown used in the Batik industry in Solo (Indonesia) on the dyed fiber powders such as cellulose, silk, nylon, and chitosan were investigated by means of CIE (1976) $L^*a^*b^*$ system. There were some noticeable differences of the color on the dyed fiber powders. That is b^* and L^* values of the dyed chitosan powder, which has many amino termini, were lower than the other fiber powders.

The chemical components of both the aqueous extracts before dyeing and the ones after dyeing the fiber powders were then analyzed with a high performance liquid chromatograph (HPLC) and spectrophotometer in order to recognize the affinity between the pigments and the fiber powders. The *Ceriops. candolleana* ARN. contains at least 20 kinds of chemical components at 278 nm and 9 kinds of chemical components at 476 nm in the solution extracted by 90°C distilled water. It also contains 9 kinds of chemical components in the solution extracted by methanol. Soga Brown used in the Batik industry in Solo contains at least 25 kinds of chemical components in the solution extracted by 90°C distilled water. Significant differences were detected in peak height and retention time among the extracts after dyeing the different fiber powders.

The color effect of *Ceriops. candolleana* ARN. on the dyed fabrics due to temperature, time, frequency of dyeing, concentration and mordanting method, which are important points in the Batik dyeing method, were investigated by means of $L^*a^*b^*$ system. The Batik dyeing method, dyeing frequently under room temperature after mordanting, was found to be effective as a result.

要 旨

天然染料による伝統的インドネシアBATIK (バティック) の染色材料Soga BrownはTengi, Djawa, Jambar, Tegerangその他の混合物であり一般的にソガと呼ばれている。Tengi (*Ceriops. candolleana* ARN.) の樹皮は布帛を褐色に染める色素を含有している。インドネシアSoloのBATIK工場で使用されている天然染料によるSoga Brownの抽出原液と*Ceriops. candolleana* ARN.の樹皮抽出液にセルロース, シルク, ナイロンそしてキトサンの繊維微粉末を温度別に浸し, その色彩をCIE (1976) $L^*a^*b^*$ 値により測色して検討した。その結果多くの末端アミノ基を有するキトサンの b^* 値, L^* 値は他の繊維微粉末に比較して顕著に低かった。

そこでどの成分が微粉末と親和性があるのかを確認するために、未染色の抽出物と各繊維微粉末を染色した後の抽出物を紫外可視吸収スペクトルの変化と高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により分析した。Ceriops. candolleana ARN.は90°C蒸留水で抽出した溶液には278nmで少なくとも20種類、476nmで9種類のピーク、メタノール抽出液では278nmで9種類のピークが認められた。90°C蒸留水で抽出したSoga Brownの溶液には25種類の化学成分を含んでいることが確認できた。それぞれの繊維微粉末を常温と高温に分けて染色した後の溶液はピークの高さと保持時間とから吸収された成分を推定した。

BATIKの染色技法の重要点である温度、時間、重ね染め、濃度、媒染方法の影響を被染布の測色により検討した。その結果、先媒染、常温での重ね染めというBATIKの染色技法は適切であると考えられる。

1. 緒言

1.1. Soga Brownについて

藍地に白い文様をロウを使って染色する従来のインドネシアBATIK (パティック) も16世紀の終わり頃から、ジャワでBATIKに特徴的にみられる褐色系統のSoga (ソガ) と呼ばれる染料 (Soga Brown) が取り入れられた。その後華僑勢力の増大とともに、宮廷手芸であったBATIKは急速に一般庶民にも広がった¹⁾。このSoga Brownの染液は主として次のような植物染料の樹皮、心材等の混合物として抽出される。まず代表的4種類の植物染料として、Tengi: 学名Ceriops. candolleana ARN. (Rhizophoraceae), Djawa: 学名Caesalpinia Sappan Linne. (Leguminosae), Jambar: 学名Peltophorum ferrugineum BENTH. (Leguminosae), Tegerang: 学名Cudrania javanensis Trecul. (Moraceae) があげられる。さらに、Kumbang Pulu: 学名Carthamus Tinctorius, Sari Kuning: 学名Sophora Japonica L., Kunir: 学名Curcuma Longa L., Blendok Trembalo等が追加されることもあるという。Tengi, Djawa, Jambar, Tegerang等の混合割合の報告も曖昧なものも多く、その他の混合物の添加については殆ど世襲の秘術として伝承されている¹²⁾。多くのBATIK工場が大量生産をめざしてナフトール染料での染色に移った今日でも、まだ幾つかの工房では天然染料を使用してSoga Brownを作り出し染色工程の一環で使用して伝統的色彩のBATIKを生み出している。

1.2. Ceriops. candolleana ARN.について

Ceriops. candolleana ARN.は、別名でCeriopsis. Roxburghiana ARN., Cer-

iops. tagal (Perr.) C. B. Robins., Rhizophora tagal Persと記されることもあり、俗名でフィリピンではtangal, インドネシアではTengiとも呼ばれる双子葉植物で、常緑の小さなマングローブ樹である。分類学的にはヒルギ科ケリオプス属コヒルギ類に属し、形態的にも支柱根および呼吸根を持つ塩生植物である。つまり、熱帯、亜熱帯の陸と海の境界領域に生育する樹木で、海岸から内陸側に移るにつれて群落を構成し、それぞれ樹種が異なる帯状構造で分布している³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。

似たようなマングローブ樹のオヒルギ、メヒルギ等の樹皮を乾燥したものを総称して「丹殻」、あるいはヤエヤマヒルギ、フタゴヒルギ、ベニガクヒルギ等から抽出したエキスを「カッチ」または「カテキュー」と呼ぶ。それらは商業用タンニン材料として医薬品、生皮のなめし剤、防腐剤、染色材料として藍の下染め等に使用されてきたという報告⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾もあるが、その色素成分、染着性に関しては不明な点が多い。まして、Ceriops. candolleana ARN.に関する染色材料としての報告は、Chemical Abstractsにも見当たらず、なぜ多くのマングローブ樹の中からとりわけCeriops. candolleana ARN.が使用されてきたのかは不明である。医薬面からプロシアニジンの2つの立体異性体が分離出来るという報告¹¹⁾があるのみで色素成分も明らかではない。

1.3. 目的

本研究は今後ますます減少化傾向にある古典的天然染料によるBATIKの基調染料であるSogaと呼ばれる染料 (Soga Brown), その混合物の染料群の一つであるCeriops. candolleana ARN.をとり上げて、染色前後での色素の組成変化を比較検討することからどの色素成分がどの程度染着した時どのように色彩特性が発現するかを科学的に把握しようと考えた。通常構造未知物質の化学構造を知る手段とし

で高速液体クロマトグラフィー (HPLC), 核磁気共鳴スペクトル (NMR) 質量分析 (MS) 等の手法があるが, まず抽出液での色素の組成を知るために高速液体クロマトグラフ分析, 紫外可視吸収スペクトル分析を行い, 染色条件を決定するために各染色条件の影響を検討した上で, さらに親和性の異なる繊維微粉末の中でもより親和性の高い基材を探して染色を行い, その染色後の色素成分の組成変化を高速液体クロマトグラフと紫外可視吸収スペクトルから分析し, 一方繊維微粉末に吸着した色素成分の色彩特性を色差計から検討することで染色による色彩特性の発現を把握してBATIKの天然染料の新しい利用方法を模索することも目的とした。

その前に, まず *Cerriops. candolleana* ARN. から蒸留水で抽出した色素で絹布, 綿布を染色して, その染色条件 (温度, 時間, 回数, 濃度, 濃度別アルミニウム後媒染及び先媒染) の影響をCIE (1976) $L^*a^*b^*$ 表色系の数値から比較検討することを試みた。蒸留水抽出液 (90°C, 30min, 浴比1:100) のPHは5.32でありSoloの工房より持ち帰ったSoga Brownの蒸留水希釈液 (90°C, 30min, 浴比1:100) のPHは6.96であったが, 本報では被染布における色彩の影響を考慮して液のPHコントロールは行わなかった。

その後蒸留水とメタノールから抽出した色素でセルロース, シルク, アミド結合を数多く持つポリアミドのナイロン, 末端アミノ基を数多く持つ糖であるキトサンの微粉末を選びだした。それらを染色後その色彩を比較検討すると同時にその染色前後の液を高速液体クロマトグラフィーを使用して展開, 分離を行い, その差異について検討することを目的とした。

一方インドネシアのSoloの工房で作られているSoga Brownの抽出液も同様に蒸留水とメタノールで希釈した後セルロース, シルク, ナイロン, キトサンの微粉末を染色してその色彩を比較検討する参考材料としてとり上げた。

2. 実験方法

2.1. 色素材料

インドネシア, ジョクジャカルタ産の *Cerriops. candolleana* ARN. の乾燥樹皮を2~3mmに粉砕後使用した。Soga BrownはSoloの工房で作られている抽出液エキスをもち帰り, そのまま希釈して使用した。色素材料は不明である。

2.2. 色素の抽出

Cerriops. candolleana ARN. の乾燥樹皮の粉末1gに蒸留水を100倍量加えWATER BATH BS-45 (大和科学工業製) を使用して90°Cで30分間浸漬しガラス棒で5分置きに攪拌した後濾過して抽出した。またメタノールも同量で25°Cで30分間浸漬したガラス棒で5分置きに攪拌した後濾過して抽出した。濃度別抽出においては乾燥樹皮各0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7gに蒸留水100倍量加えWATER BATH BS-45 を使用して90°Cで30分間煮沸後濾過して抽出した。

2.3. 染色方法および条件

2.3.1. 被染物

供試布は絹, 綿の平織布を使用して, いずれもネオプライマーゼ, ノイゲンWSで浴比1:30, 温度90°Cにて30分間熱煎後一昼夜浸漬後水洗操作を繰り返し, 糊抜き, 精練の前処理を行った後に室内乾燥し, 緯10cmで1gに裁断して使用した。セルロース, シルク, ナイロン, キトサンの微粉末はイハラケミカル工業製を使用した。

2.3.2. 媒染剤

媒染剤として酢酸アルミニウム $Al(CH_3CO_2)_3 \cdot nH_2O$ を使用した。

2.3.3. 染色

染色はWATER BATH BS-45 (大和科学工業製) を使用して染色後, 水洗せず室温でそのまま乾燥させた。

温度の影響を浴比1:100, 濃度1g/100ccの染浴の温度差 (20, 30, 40, 50, 60, 70°C) で30分間染色した。

続いて, 染色時間の影響を測定するために布1gを浴比1:100, 濃度1g/100cc, 30°Cの染浴に染色時間差 (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60分間) で染色した。同じように, 90°Cの染浴に染色時間差 (5, 10, 20, 30, 40分間) で染色した。

さらに, 30°Cの同染浴 (布1gを浴比1:100, 濃度1g/100cc) において染色回数の影響を測定するために, 10分間染色を1~6回繰り返し各染色回数の布を作成した。

染色濃度の影響を見るために各濃度差 (0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7g/100cc) の30°C染浴と90°C染浴の両方で布1gを浴比1:100で30分間染色した。

一般に天然染料で染色する場合は染浴と媒染浴での浸漬を何回か繰り返すが、本研究ではアルミニウム後媒染とアルミニウム先媒染の効果を測定するために一回の媒染で、いずれも同一条件、布1gを浴比1:100、30°Cで30分間染色を行った。後媒染では染色した後、媒染剤濃度(1, 5, 10, 15, 20, 25, 30~35% o.w.f.) 10分間30°Cで後媒染処理を行った。先媒染では同媒染剤濃度で10分間30°Cで先媒染処理を行った後染色

した。

セルロース、シルク、ナイロン、キトサンの各微粉末は25°Cと90°Cの両方で浴比3:100の蒸留水で抽出した染浴に30分間染色すると同時にメタノールで抽出した浴比3:100の25°C染浴でも30分間染色を行った。

2.4. 被染物の測色

染色繊維の測色は色差計SZ80(日本電色製)を用いD₆₅光源, 10度視野法で分光比反射率曲線を求め色度図および色調図を作成して染色繊維の色彩を比較した。

2.5. 抽出液の測定

各抽出液の測定はそれぞれ所定の溶液で10倍希釈後, 分光光度計U-3210型(日立製)を使用し, 190~850nmで紫外・可視吸収スペクトルを求め, その波形から各抽出液の色彩を比較した。

2.6. 高速液体クロマトグラフィーによる色素の展開と分離

高速液体クロマトグラフィーLC-6A型(島津製)と可変波長モニターSPD-6AV型(島津製)を用い, 波長278nmと476nmで測定した。展開液はメタノールと蒸留水を容積比3:7で混合させた溶液に, 0.3%リン酸を加えた。カラムは逆相カラムC₁₈カラム(4.6×150mm)(Nakarai Tesque製)を用い, 色素の展開・分離を行った。

3. 結果および考察

3.1. 被染布の色彩

3.1.1. 染色温度の影響

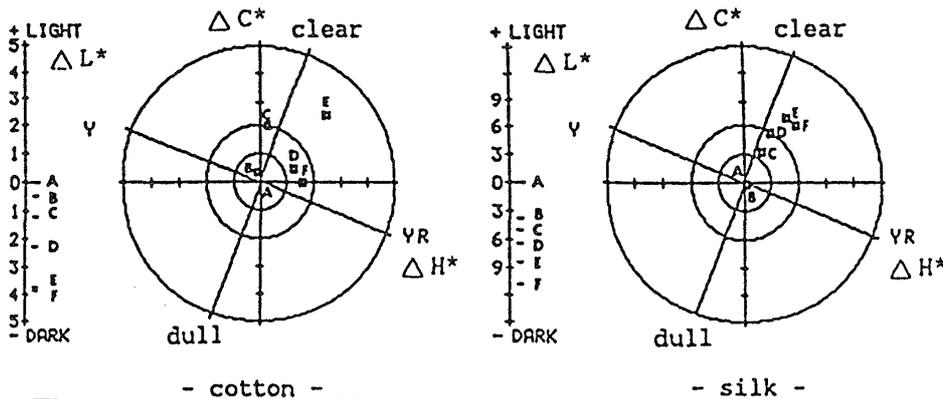


Fig.1 The color difference relation & direction diagram of the textile dyed under the different temperature A:20°C, B:30°C, C:40°C, D:50°C, E:60°C, F:70°C.

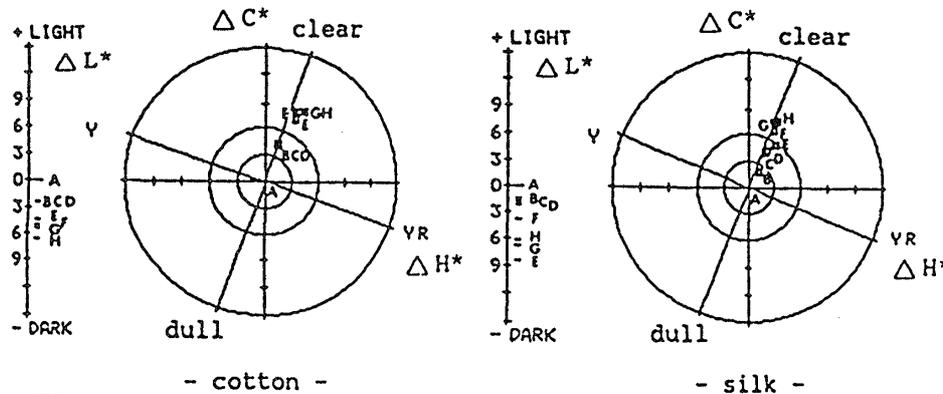


Fig.2 The color difference relation & direction diagram of the textile dyed under 30°C for the different time A: 5min, B:10min, C:15min, D:20min, E:30min, F:40min, G:50min, H:60min.

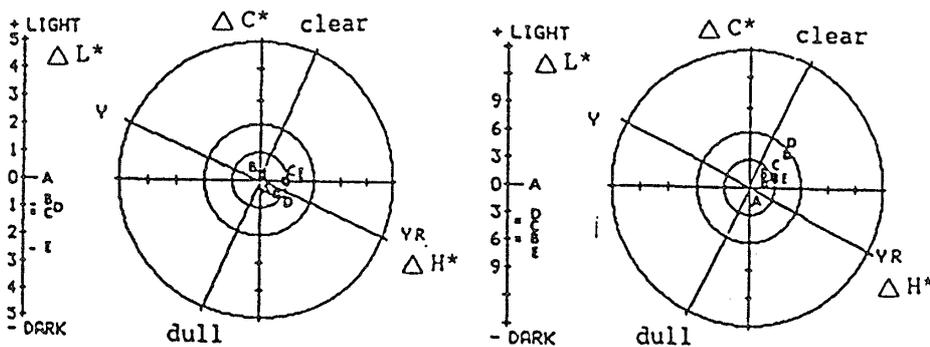


Fig.3 The color difference relation & direction diagram of the textile dyed under 90°C for the different time A: 5min, B:10min, C:20min, D:30min, E:40min.

被染布（絹・綿）の色相および色調に及ぼす温度の影響はFig.1より明らかなように、染色温度の上昇に伴い絹は綿に比べて低明度 高彩度色が得られる。ところがBATIKで多用される綿はYR方向に色調変化するのみで明彩度の変化は少ない。色相がYR方向へ変化することは室温で蒸留水に溶出する物質と温度上昇により溶出する物質では色素成分の比あるいは繊維への吸着の比が若干異なると考えられる。

3.1.2. 染色時間の影響

被染布（絹）の色相および色調に及ぼす染色時間の影響は30°C染浴の場合と90°C染浴の場合にはFig.2に、さらに、被染布（綿）の染色時間の影響は30°C染浴の場合と90°C染浴の場合にはFig.3に示した。これらより明らかなように、90°C染浴において絹では短い時間でも低明度 高彩度色が得られるが、綿では染色温度の影響によりわずかにYR方向へシフトするだけでそれ程の染色時間の影響がみられない。ところが、30°C染浴においては綿は90°C染浴の場合と同程度の明度が得られるばかりか時間経過によりさらに低明度 高彩度色が得られる。絹・綿両方とも時間経過とともに、30°C染浴では同色相の変化で彩度が上昇する。

3.1.3. 染色回数の影響

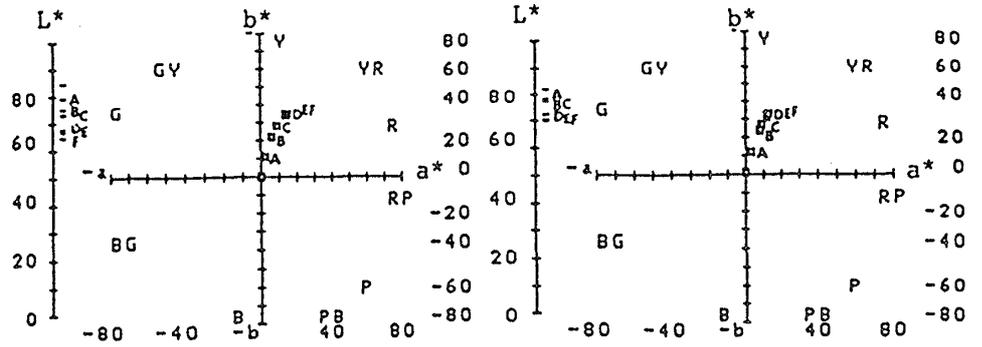


Fig.4 The Chromatic features of the textile dyed under 30°C by the different concentration A:0.1g/100cc, B:0.5g/100cc, C:1g/100cc, D:3g/100cc, E:5g/100cc, F:7g/100cc.

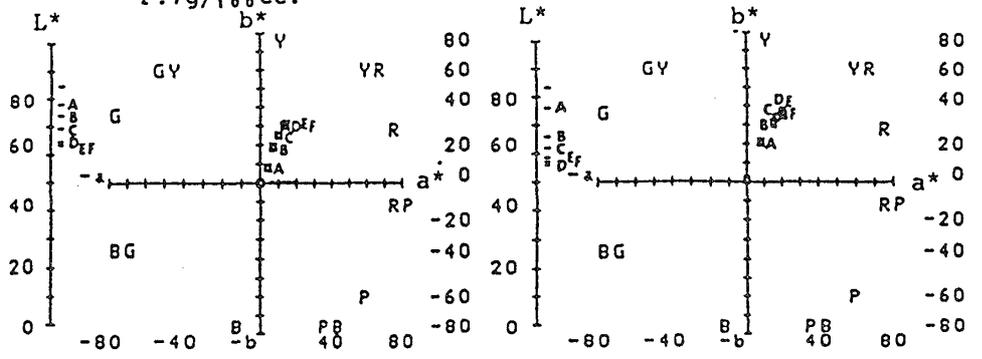


Fig.5 The Chromatic features of the textile dyed with different concentration under 90°C A:0.1g/100cc, B:0.5g/100cc, C:1g/100cc, D:3g/100cc, E:5g/100cc, F:7g/100cc.

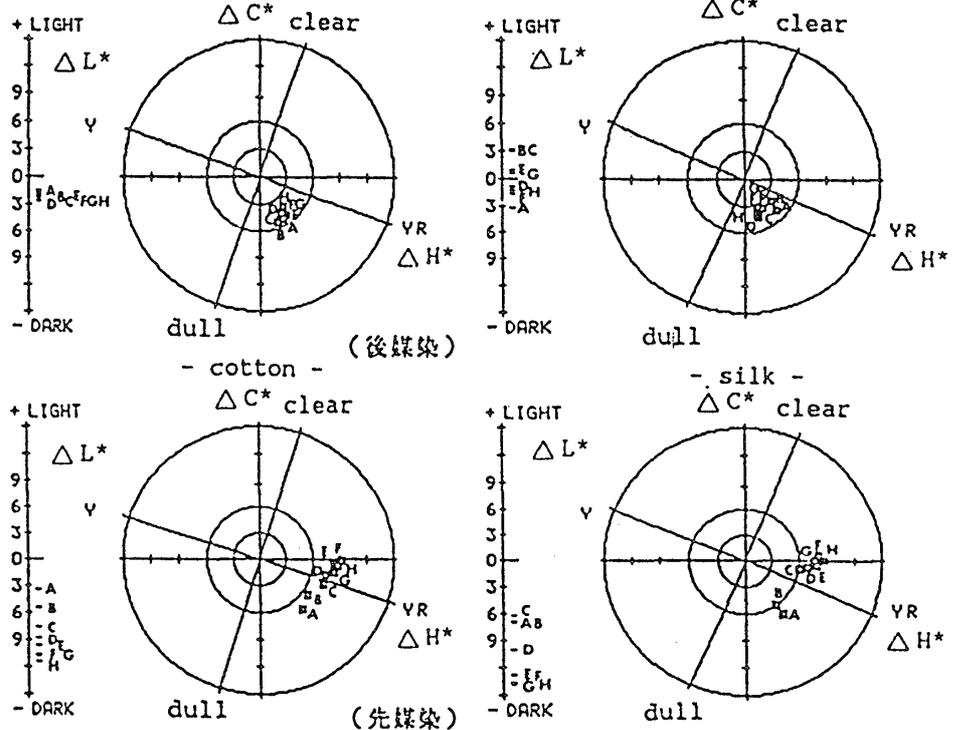


Fig.6 The color difference relation & direction diagram of the textile dyed by the different mordanting concentration A:1%, B:5%, C:10%, D:15%, E:20%, F:25%, G:30%, H:35%, o.w.f.

Table.1 The chromatic numerical values of the dyed fiber powders of *Ceriops. candolleana* ARN.

	Y	X	Z	L*	a*	b*	C*	ΔE^*
cellulose								
A	93.35	88.55	96.54	97.36	0.09	2.40	2.40	
B	45.58	48.84	22.51	73.27	16.03	35.09	38.57	43.50
C	44.24	46.94	23.23	72.38	14.57	32.31	35.44	41.46
D	50.89	52.91	28.59	76.61	12.47	30.99	33.40	37.43
silk								
A	84.67	80.48	83.55	93.74	0.41	5.22	5.24	
B	18.33	22.58	5.75	49.89	25.90	38.21	46.16	61.68
C	16.63	20.36	5.27	47.79	24.46	36.74	44.14	61.88
D	54.03	55.58	39.59	78.47	11.23	19.46	22.47	23.50
nylon								
A	98.43	93.10	102.44	99.38	-0.38	2.03	2.06	
B	40.94	46.02	21.36	70.13	21.69	31.73	38.44	47.30
C	24.95	30.00	8.89	57.02	25.95	38.72	46.61	62.05
D	27.36	32.93	11.85	59.30	26.87	33.89	43.25	58.00
chitosan								
A	68.63	64.99	55.27	86.32	-0.16	16.10	16.10	
B	4.64	6.40	2.15	25.68	23.91	17.55	29.66	65.08
C	4.00	5.53	1.83	23.67	22.91	16.92	28.48	66.56
D	30.56	35.51	18.51	62.13	23.63	23.38	33.25	34.70

A:powders before dyeing, B:powders dyed at 25°C in the aqueous extracts, C:powders dyed at 90°C in the aqueous extracts,D:powders dyed in the methanolic extracts.

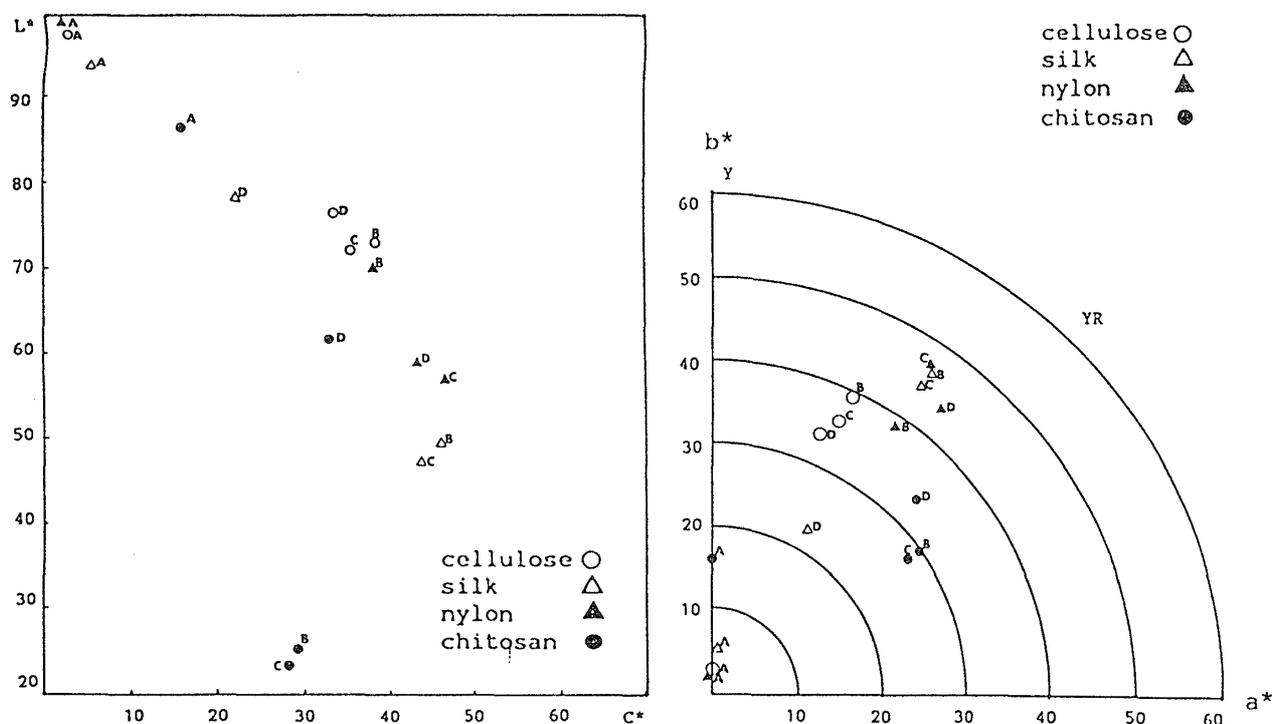


Fig.7 The color difference relation & direction diagram of *Ceriops. candolleana* ARN. A:powders before dyeing, B:powders dyed at 25°C in the aqueous extracts, C:powders dyed at 90°C in the aqueous extracts, D:powders dyed at 25°C in the methanolic extracts.

Table.2 The chromatic numerical values of the dyed fiber powders of Soga Brown from the Batik industry in Solo.

	Y	X	Z	L*	a*	b*	c*	ΔE^*
cellulose								
A	93.33	88.53	96.52	97.36	0.09	2.40	2.40	
B	52.54	53.82	29.12	77.60	10.54	31.90	33.60	37.02
C	58.86	58.93	41.03	81.21	7.69	22.45	23.73	26.84
D	64.16	63.44	47.34	84.04	6.09	20.25	21.15	23.06
silk								
A	84.67	80.48	83.56	93.74	0.41	5.22	5.25	
B	33.97	37.73	14.87	64.93	18.90	36.06	40.71	46.07
C	26.31	29.68	11.78	58.32	19.12	32.39	37.61	48.40
D	55.39	55.95	38.35	79.26	8.77	22.32	23.99	23.92
nylon								
A	98.41	93.08	102.42	99.38	-0.38	2.03	2.07	
B	47.15	50.02	21.41	74.28	14.86	38.80	41.55	47.05
C	36.08	40.00	16.00	66.58	19.06	36.33	41.03	51.28
D	45.40	48.70	21.88	73.15	16.15	36.00	39.46	45.99
chitosan								
A	68.63	64.99	55.28	86.32	-0.16	16.10	16.11	
B	11.52	13.46	5.50	40.44	17.55	23.02	28.95	49.66
C	10.86	12.29	5.94	39.34	14.50	19.20	24.06	49.30
D	29.06	31.48	16.70	60.83	15.05	24.90	29.09	30.95

A:powders before dyeing, B:powders dyed at 25°C in the aqueous extracts, C:powders dyed at 90°C in the aqueous extracts, D:powders dyed in the methanolic extracts

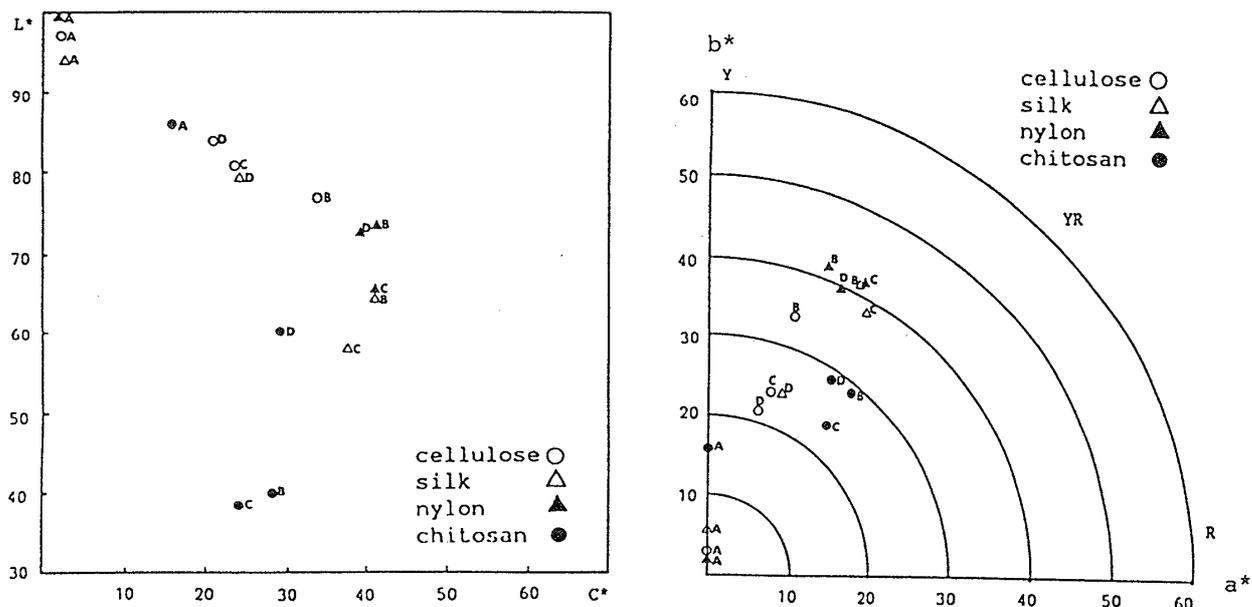


Fig.8 The color difference relation & direction diagram of Soga Brown from the Batik industry in Solo
A:powders before dyeing, B:powders dyed at 25°C in the aqueous extracts, C:powders dyed at 90°C in the aqueous extracts, D:powders dyed at 25°C in the methanolic extracts.

30°C染浴で染色時間の影響が見られたことと関連して同濃度でわずかに10分の繰り返しですら回数増加につれ絹・綿ともに低明度 高彩度色が得られる。この結果からロウを使用するため常温で繰り返し染色を施すBATIKの染色技法を裏付けるものと考えられる。

3.1.4. 染色濃度の影響

被染布（絹）の色相および色調に及ぼす染色濃度の影響は30°C染浴の場合はFig. 4に90°C染浴の場合はFig. 5に示した。これらより明らかなように被染布は絹・綿ともに30°C染浴と90°C染浴の両方で、高濃度になるにつれ低明度 高彩度色が得られている。絹の90°C染浴では30°C染浴より低明度色が得られているが、綿では染浴温度の差による染色濃度の影響はそれほど見られず、染色濃度そのものの影響が大きいと考えられる。熱帯地域での長い染色工程を考えると、染浴内の水の蒸発による染浴濃度の上昇が効果的に働いているものとも考えられる。

3.1.5. アルミニウム媒染の方法の影響

被染布（絹・綿）の色相および色調に及ぼす濃度の上昇にともなう後媒染の影響と、さらに濃度の上昇にともなう先媒染の影響はFig. 6に示した。これらより明らかなようにまずアルミニウム媒染でYR方向へ色調が変化するのが認められる。後媒染ではどの媒染濃度でもごくわずかな変化しか見られないのに対して、先媒染では媒染濃度が高くなるにつれ絹・綿ともに低明度色が得られYR方向で高彩度色が得られる。このことから後媒染より先媒染に効果があることがわかる。

3.2. 被繊維微粉末の色彩

Cerriops. candolleana ARN.の蒸留水抽出液染浴とメタノール抽出液染浴で染色された繊維微粉末（セルロース、シルク、ナイロン、キトサン）の分光比反射率曲線を求め、3刺激値X, Y, ZからCIE (1976) L*a*b*表色系の数値を算出した結果をTable. 1に、その数値から作成

した色度図と色調図をFig. 7に示した。さらに、Soloの工房で抽出されたSoga Brownの蒸留水希釈液染浴とメタノール希釈液染浴により染色された繊維微粉末の測色数値をTable. 2に、その数値から作成した色度図および色調図をFig. 8に示した。

3.2.1. 染色繊維素材の影響

全般に染色条件にかかわらずCerriops. candolleana ARN.と被染布（絹）との親和性が高かったため、さらに他の蛋白繊維の特徴であるアミド結合、末端アミノ基をもつ繊維としてナイロン、 β -1, 4-poly-D-glucosaminが鎖状につながった糖であるが数多くの末端アミノ基を持つキトサンの微粉末も染色した。Table. 1およびFig. 7より明らかなように、蒸留水抽出液染浴での染色ではキトサンから顕著に低明度の褐色顔料が得られた。しかも常温染浴でも高温染浴でも同程度に低明度であり、染浴内にある褐色色素のほとんどを吸着しているためか染色後の染浴は透明感が得られている。このキトサン褐色顔料は用いる基材が天然物であり、重金属や他の配合剤への影響を考慮する必要がなく新しい褐色顔料として期待出来るものと考えられる。色調においてセルロースではY方向に近い色素成分を吸着しているのに対して、ナイロン、シルクではYR方向、キトサンではさらにR

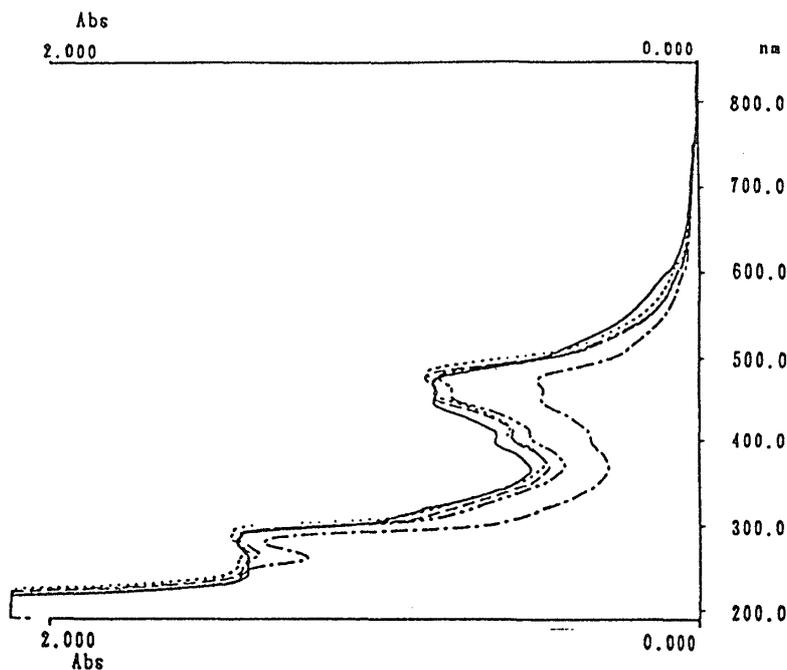


Fig. 9 Absorption spectra of the methanolic extracts after dyeing the different fiber powders. The solid line; before dyeing, The dotted line; cellulose, The dashed line; silk, The dot-dashed line; nylon, The dot-dot-dashed line; chitosan.

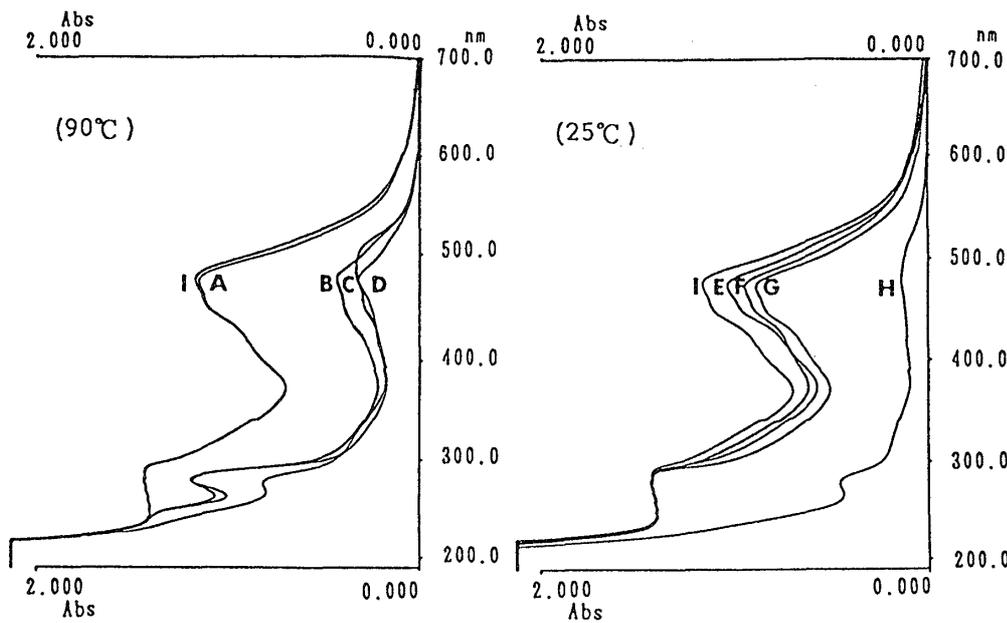


Fig. 10 Absorption spectra of the distilled water extracts after dyeing the different fiber powders. A;cellulose, B;silk, C;nylon, D;chitosan, under 90°C. E;cellulose, F;silk, G;nylon, H;chitosan, under 25°C. I;Extracts before dyeing.

方向に近い色素成分の吸着が見られる。

蒸留水抽出液染浴ではナイロンもシルクに近い低明度色が得られているが、メタノール抽出液染浴での染色ではキトサンがそれほどの吸着が得られないでナイロンの方がかえって低明度で高彩度色が得られている。

また、シルクもセルロースと同程度の明度で、セルロースの方がかえって高彩度色が得られている。メタノール抽出液染浴で、キトサンはR方向に近いところからYR方向へ色調移行しているのとは逆にナイロンはY方向に近いところからYR方向に移行している。シルクでは同方向の色調であるが彩度がかかなり低下する。溶剤の影響はセルロースではそれ程認められないが、キトサンでは明度に、シルクやナイロンでは明彩度に明確に認められることから有機溶剤(メタノール)で溶出する色素成分と蒸留水で溶出する色素成分は異なり、蒸留水で溶出する色素成分の多くは末端アミノ基との親和性が高いと考えられる。

3.2.2. Ceriops. candolleana ARN.抽出液染浴による染色

とSoloのBATIK工房で使用されている Soga Brownによる染色

Fig.7とFig.8との比較より明らかなように、SoloのBATIK工房で使用されている Soga Brownも Ceriops. candolleana ARN.抽出液染浴による染色も各繊維微粉末は類似した色素を吸着していることを示している。ただSoloの Soga Brownの方が全般にY方向の色素成分を多く吸着している。特に、セルロースでは蒸留水抽出液染浴の常温染色は同染浴の高温染色やメタノール抽出

液染浴での染色に比べて高彩度を得られていることが注目される。SoloのSoga Brownは他の染料と混合物であるので単純な比較には問題があるが、BATIKの常温染色での効果的な何等かの染色材料の混合物に含まれる色素成分の影響によると考えられる。

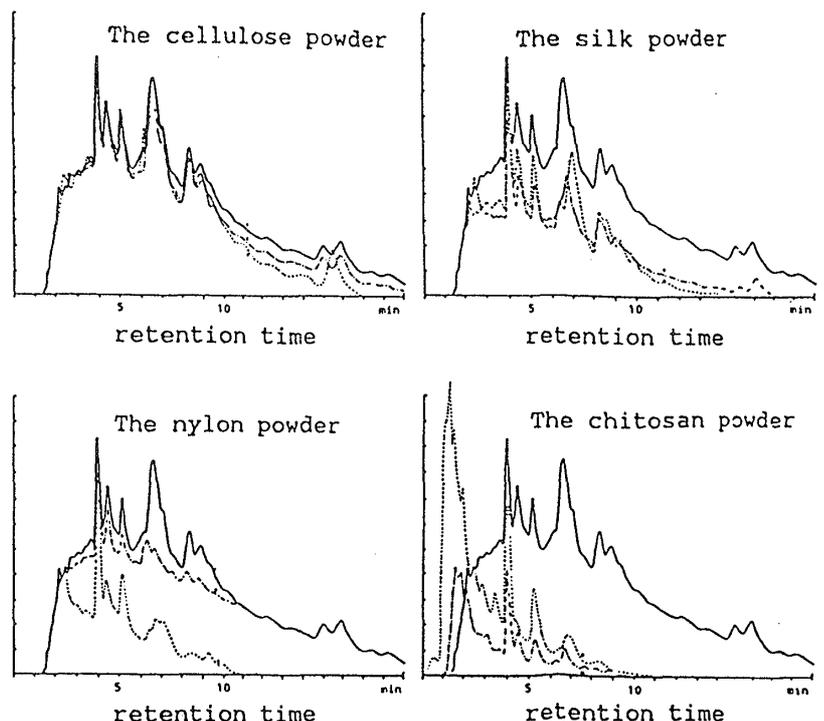


Fig. 11 The HPLC chromatograph of the distilled water extracts after dyeing the different fiber powders at 278nm. The solid line;before dyeing, The dotted line;under 90°C, The dot-dashed line;under 25°C

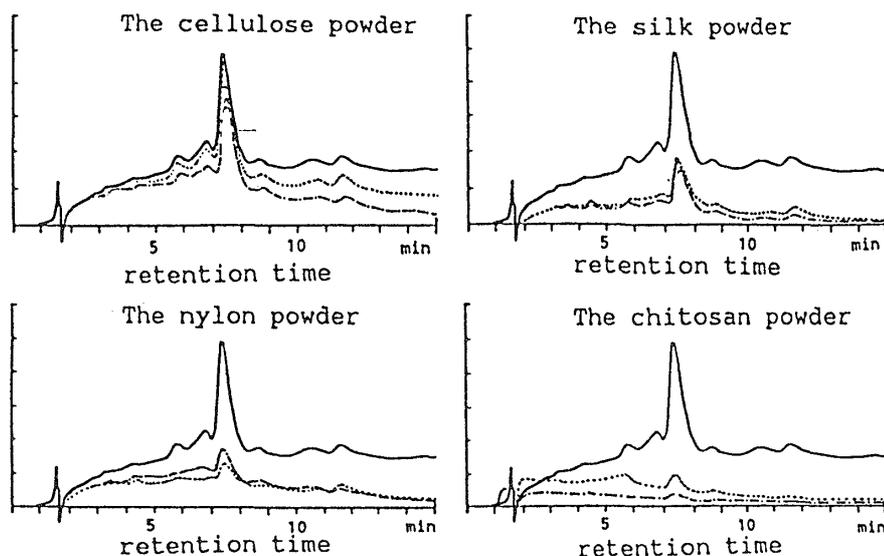


Fig. 12 The HPLC chromatograph of the distilled water extracts after dyeing the different fiber powders at 476nm. The solid line; before dyeing, The dotted line; under 90°C, The dot-dashed line; under 25°C

3.3. 繊維微粉末染色前後の染液の比較

3.3.1. 吸収スペクトルによる比較

被染物の色彩を比較した結果、被染物の素材により色相および色調に明らかな違いが認められた。また、抽出温度 (25, 40, 70°C) によっても色相および色調が異なり、まして染色温度、抽出溶剤によっても被染物の色相および色調が異なることが明らかになった。これらの結果は、染色温度、抽出溶剤により溶出物質が異なること、さらに被染物の素材との親和性の違いであると考えられる。

そこでメタノール抽出液染浴での繊維微粉末の染色前後の染液の吸収スペクトルをFig. 9に、染色温度別 (25, 90°C) 蒸留水抽出液染浴での繊維微粉末の染色前後の染液の吸収スペクトルをFig. 10に示した。これらより明らかなように90°Cでの蒸留水抽出液染浴の λ_{max} は278nm, 476nmに見られ、メタノール抽出液染浴の λ_{max} は256, 278, 400, 450, 474.4nmに見られた。被染繊維微粉末による色素成分の吸収において、BATIKの染色技法に見られるようにセルロースさらにキトサンは90°C蒸留水抽出液染浴での染色より25°C蒸留水抽出液染浴での染色の方が高い。90°C蒸留水抽出液染浴ではキトサン、ナイロン、シルクともに高い吸収があるが、ナイロン、シルクでは25°C染浴より90°C染浴の方が高くセルロース、キトサンの場合と逆の結果となった。メタノール抽出液染浴では、ナイロンにのみ高い吸収が認められた。

3.3.2. 高速液体クロマトグラフによる色素の展開・分離

メタノール抽出液染浴および染色温度別 (25, 90°C) 蒸留水抽出液染浴での繊維微粉末の染色前後の染液の吸収スペクトルから明らかなように、染色温度、抽出溶剤により溶出物質が異なり被染物との親和性にも大きな差があることがわかった。

そこで、さらに高速液体クロマトグラフにより各繊維微粉末の染色前後の染液に含まれている色素成分の展開、分離を行った。Fig. 11は温度別 (25, 90°C) 蒸留水抽出液染浴での繊維微粉末の染色前後の染液を

278nmの波長で展開したもの、さらに同染液を476nmで展開した結果をFig. 12に示した。

Fig. 11, 12より明らかなように278nmで20種類以上、476nmで9種類以上のピークが確認できた。メタノール抽出液の場合には278nmで9種類以上のピークが確認できた。Soloの工房で使用されているSoga Brownには25種類以上のピークが確認できた。その結果、蒸留水抽出液でCerriops. candolleana ARNの主成分と考えられる色素のピークはメタノール抽出液ではかなり小さくなっている。逆に、蒸留水抽出では溶出しないがメタノール抽出によって現れるピークもある。主成分と考えられるpolyphenolの帰属を試みたところ、市販試薬のタンニンは五倍子の天然物から抽出されたもので適当ではなかった。さらに、メタノール抽出液でflavan-3-olあるいはflavan-3,4-diolなどのauthentic samplesを試みたところ、これらが第2ピークではないかと考えられる。第3ピークの色素成分も帰属は行えなかったが、シルク、ナイロン、キトサンの吸収が見られることから繊維の発色に関連する色素ではないかと考えられる。

25°C染色後の染液と90°C染色後の染液とを比較してみると、紫外部も可視部もともに25°C染色の方が繊維の色素吸収が大きいものがキトサンとセルロースであり、さらにSoloのBATIK工房で使用されているSoga Brown染液でもキトサンは25°C染色の方が吸収が大きく、繊維微粉末の測色結果および吸収スペ

クトルの結果とも一致する。このことからこの可視部の7.5minに現れるピークはY方向に近い色素成分ではないかと考えられる。紫外部でもシルク、ナイロン、キトサンは両温度の染色において高い吸収が見られる。なかでもキトサンの染色において、1.5minに新たなピークが検出された。SoloのBATIK工房で使用されているSoga Brown染液でのキトサン染色にも同様のピークが検出されており、90°C染色の方が多いが両温度に検出されることからキトサンと染液で何等かの化学変化により出現する成分ではないかと考えられる。

4. 結論

BATIKに特徴的にみられる褐色系統の染料(Soga Brown)の混合物の一つである*Cerriops. candolleana* ARN.の乾燥樹皮から蒸留水で溶出する色素を抽出して絹、綿を染色し、その色彩効果をCIE (1976) $L^*a^*b^*$ 表色系の数値から調べた結果、次のことが明らかになった。

綿は常温での重ね染めによる長時間染色というBATIKの染色技法が効果的である。

アルミニウム媒染によりYR方向へ色調が変化するが、後媒染より先媒染に効果があり、しかも媒染濃度の影響が大きい。

絹は温度の上昇にともない抽出色素との親和性が高かった。

絹が綿より*Cerriops. candolleana* ARN.と親和性が高かったことから、さらに蛋白繊維の特徴であるアミド結合を数多く持つ基材としてナイロン、糖であるが数多くの末端アミノ基を持つキトサンを基材として染着性を調べた。蛋白繊維が温度条件の影響があることから蒸留水、メタノールで溶出する色素を抽出後、先の被染布の実験より最適時間を考え、セルロース、シルク、ナイロン、キトサンの繊維微粉末を温度別(90°C, 25°C)で染色してその色彩効果を測定すると同時にその染色前後の色素成分の組成変化を高速液体クロマトグラフィーを使用して展開した。又、現在Soloの工房で使用されているSoga Brownの原液をもとに同様の染色を行い比較検討した結果、次のことが明らかになった。

予想通り蒸留水抽出液染浴での90°C染色ではキトサン、ナイロン、シルクの順に高い色素吸収が見られ、25°C染色ではキトサンに顕著に低明度の褐色が得られた。

温度別染色ではナイロン、シルクは90°C染色の方が、セルロース、キトサンでは25°C染色の方が親和性が高かった。

メタノール抽出液染浴での染色ではナイロンに高い吸収が見られた。

蒸留水抽出液の278nmで20種類以上、476nmで9種類以上、メタノール抽出液の278nmで9種類以上のピークが確認できた。さらに、染色後のピークから色素の繊維微粉末への染着結果と一致することがわかる。

キトサンの染色においては紫外部に何等かの化学変化の影響か新たなピークが出現した。

SoloのSoga Brownでも25種類以上のピークが確認できた。

今後Soga Brownに含まれる他の染料の抽出液による染色での色彩特性を検討するとともに、色素成分の帰属をさらに試みようと考えている。

参考文献

- 1) BATIK Manual, BATIK Research Institute Indonesia, (1977)
- 2) Yoko Tanaka, Studies on the Chromatic Features of BATIK, 大谷女子短期大学紀要, (1989) p. 65-81, p. 97-124, (1990) p. 108-121, (1991) p. 73-90, (1992) p. 46-70
- 3) E. J. K. Corner, K. Watanabe, Illustrated Guide to Tropical Plants, Hirokawa Publishing Co. Inc., (1969) p. 578
- 4) Ryozo Kanehira, Flora Micronesia, 井上書店 (1972) p. 255
- 5) Mitsuru Hotta, Useful Plants of the World, Heibonsha, (1970) p. 899, p. 243
- 6) Y. Shinoda, M. Ogisu, M. Inaba & T. Tajima, The Chemical Composition of Mangrove I, Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. vol. 49 (1984) p. 119-125
- 7) A. C. Reyes, B. O. Bawagan, E. U. Esocolano, P. C. Francia & E. V. Cabotage, Proximate Chemical Analysis of Barks of some Philippine Hardwoods, NSDB Technology Journal (1979) p. 42-46
- 8) G. V. Joshi, M. Pimplaskar & L. J. Bhosale, Physiological Studies in

- Germination of Mangroves, Botanica Marina vol. xv (1972) p.91-95
- 9) D. Ghosh, K. Vijayalakshmi & Y. Nayudamma, Studies on the Effect of Nontans in Vegetable Tanning, Leather Science, vol. 14 (1967) p. 128-129, p. 154-161
- 10) Y. Shinoda, M. Ogisu, S. Iwata & T. Tajima, The Chemical Composition of Mangroves II, Res. Bull Fac. Agr. Gifu Univ. vol. 50 (1985) p. 155-165
- 11) T. R. Seshadri & R. K. Trikha, Procyanidins of *Ceriops roxburghiana* & *Rhizophora corjugata*, Indian Journal of Chemistry vol. 9, (1972) p. 928-930

(受付日：1993年8月10日)

著者紹介



たなかようこ
田中陽子

1951年3月17日生

1981年奈良女子大学大学院家政学
研究科修士課程修了。

現在、大谷女子短期大学家政学科
助教授

日本家政学会、日本色彩学会各会
員

家政学修士