

身近な教材を用いた生物工学実験（４） — ハスカップおよび玉葱外皮による染色 —

遠藤 俊二*・清水 絵美**・岩波 俊介***
清水 祐一****・笹村 泰昭****

Bioengineering Experiment using Familiar Materials (4) — Dyeing using Hascup berries and Onion skins —

Shunji ENDO, Emi SHIMIZU, Shunsuke IWANAMI,
Yuuichi SHIMIZU and Yasuaki SASAMURA

要 旨

生物化学コース４年生の〔生物工学実験〕においてハスカップと玉葱外皮を教材に取り上げた。それらの色素を抽出し多繊維織布を染める実験を導入することを試みた。布の染まり具合から色素と繊維の化学構造を相互に関連付けて考察することが可能であった。種々検討した結果、本テーマは学生実験として充分有意義であると判断した。

Abstract

We introduced a new theme into the bioengineering experiment portion of our biochemistry course for 4th grade students, an operational method for which was tried out before student use. Hascup berries and onion skins were adopted as starting materials. Coloring matters were extracted from two samples and used to dye multifiber tissue (cloth). The cloth was dyed successfully and the results were associated with the chemical structure of both coloring matter and fiber. We therefore concluded that this experiment was a suitable one for students.

１．はじめに

合成染料が主流となった現在でも、伝統や趣味を通じて天然染料による染織物の生産、また植物色素の教材化などの例がある¹⁾。天然染料は有機化学の教科書²⁾に、古来の天然色素３種として、インジゴ青、古代紫、アリザリンが紹介されて興味深い。当地方にはハスカップ（クロミノウグイスカグラ）と称するスイカズラ科の草木がある。夏には鮮やかな紫色の実をつけ食用に供されている。色素はアントシアニン特にシアジニンタイプである³⁾というが定かではない。また保存性が良いため地域、季節を問わず入手可能な身近な食材として玉葱があり、外皮にはフラボノイドの一

種、黄色色素ケルセチンを含んでいる。

本報は身近にあるこれらハスカップおよび玉葱外皮を材料とし、繊維と色素、媒染剤の染色機構を学習することが学生実験テーマとして適切かどうかを検討した結果である。

２．試料、試薬、使用機器

ハスカップは市販品冷凍、玉葱表皮は学生寮食堂での廃棄品を乾燥保存した品を用いた。ケルセチン（２水和物）は鹿特級、塩化鉄（Ⅲ）水溶液は鹿一級品、多繊維織布は JISL0803（財）日本規格協会、薄層板は MERCK 社 Kieselgel60 を使用した。

３．色素の抽出と確認試験

３－１ ハスカップ色素

ハスカップ100g をエタノール100ml に浸漬、

* 技 官（技術専門職員・物質工学科）

** 苦小牧市役所

*** 助教授 物質工学科

**** 教 授 物質工学科

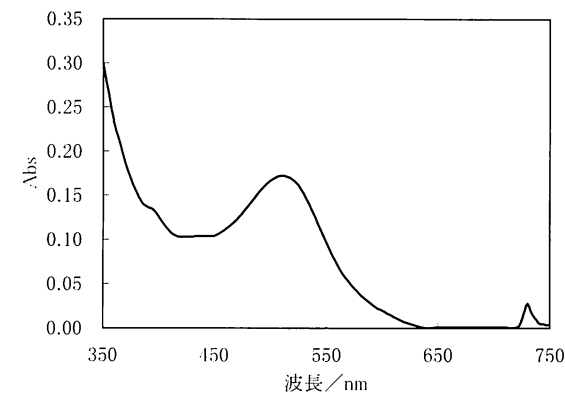


図 1．ハスカップ色素の吸収スペクトル

ろ過した液を染色液とした。水で100倍に希釈し可視スペクトルを測定した結果を図 1 に示した。極大吸収が510nm にあり紫色の余色である緑色の光を吸収している。

3－2 玉葱外皮色素

玉葱外皮 5 g に水100ml 加え、10分間煮沸して得た色素抽出液をろ過し染色液とした。色素抽出液をエーテル100ml で抽出し無水硫酸ナトリウムにて脱水し、ロータリーエバポレーター濃縮・乾固して色素抽出物（TLC 試料 I）を得た。さらに同様の染色液に多織交織布約 5 g を沸騰直後の温浴で 5 分間浸漬した。冷却後多織交織布を取り出し試料 I の場合と同様の操作にて TLC 試料 II を得た。一連の操作を図 2－1．及び図 2－2．に示した。

標品のケルセチンおよび色素抽出物の TLC（薄層クロマトグラフィー）の結果が図 3 である。

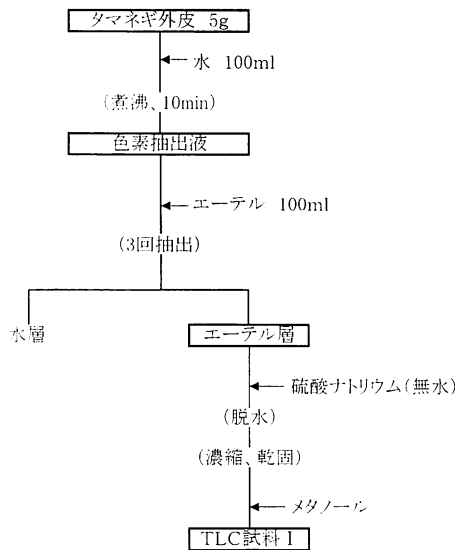


図 2－1．玉葱外皮色素の抽出操作

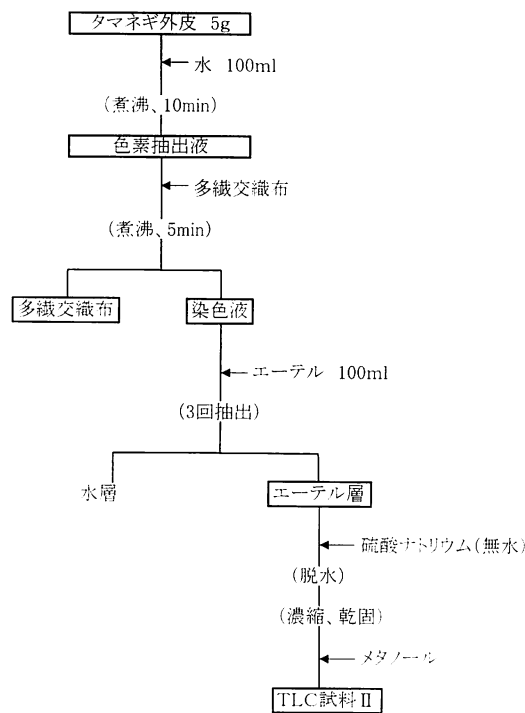


図 2－2．玉葱外皮色素の抽出操作

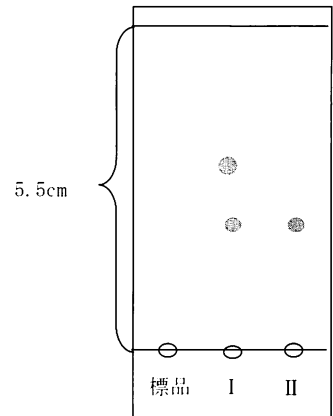


図 3．薄層クロマトグラフィー(TLC)の結果

発色剤を噴霧して発色させ TLC 板を観察した。標品及び試料 I の Rf 値は、0.6、0.59と両者の値がほぼ一致しているので、試料 I がケルセチンであるといえる。また、試料 I には、ケルセチン以外にも含有成分が見られる。この色素抽出物を試料とした TLC により、玉葱外皮に含まれる色素は少なくとも二種以上で、繊維に優先的に染着するのはケルセチンであることが確認された。

4．多織交織布の染色

染色は、繊維に媒染剤を浸漬してから染色を

行う前媒染染色法，繊維を染色してから媒染剤に浸漬する後媒染染色法を用いた。

4－1 媒染剤溶液

各種媒染剤試薬0.1g を水100ml に溶解した媒染剤溶液の pH を表 1 に示す。塩化鉄（Ⅲ）溶液は0.1ml に水100ml 加えた液の pH を測定した。玉葱外皮色素抽出液の pH は約 4 で酸性であった。

表 1．媒染剤水溶液の pH 測定結果

媒 染 剤	pH
AlK(SO4)2・12H2O	3
(CH3COO)2Mg・4H2O	6
(CH3COO)2Cu・H2O	5
CuSO4・5H2O	3
AlCl3・6H2O	2
K2TiO (C2O4)・2H2O	3
FeCl3	1

4－2 前媒染による染色

各種媒染剤溶液に，それぞれ約 2 cm 幅に切った多織交織布を浸漬した。それぞれの多織交織布を取り出し一度水洗いした後色素抽出液に温浴で 5 分間浸し染色を行った。染色後，水洗いし染色状態を観察した。玉葱外皮の場合を図 4 に示した。

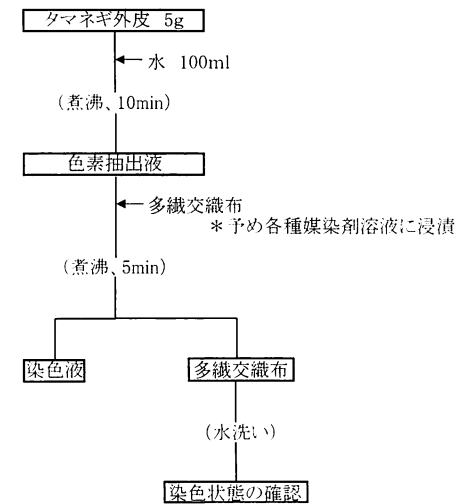


図 4．前媒染操作法

4－3 後媒染による染色

図 5（玉葱外皮の場合）に示すように，多織交織布を温浴で 5 分間，色素抽出液に浸透し一度水洗いした後，各種媒染剤に浸した。その後再び水

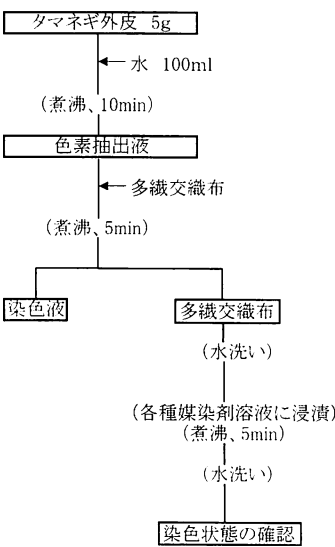


図 5．後媒染操作法

洗いし染色状態を観察した。

4－4 ハスカップによる染色

各種媒染剤による前媒染，後媒染の染色結果を図 6 および図 7 に示した。図 6 と図 7 を比べると，ナイロンと羊毛以外の繊維は，硫酸カリウムアルミニウムと酢酸マグネシウム以外の媒染剤を使用したとき前媒染と後媒染で色合いが変わってくることがわかった。レーヨンと絹はいずれの媒染剤でもよく染まった。しかしアクリルとポリエステルはどの媒染剤でも僅かしか染まらなかった。綿，アセテート，レーヨンといったセルロース系繊維は，硫酸カリウムアルミニウムと酢酸マグネシウムでよく染まった。綿，レーヨンはアセテートと同じセルロース系繊維であるが，親水性であるためアセテートよりも染着性がある。羊毛，絹などのタンパク質形の繊維とそれによく似た構造を持つポリアミド系繊維のナイロンは，-NH₂基，-COOH 基をもつためよく染まる。特に，羊毛とナイロンは色彩性が類似していた。しかし絹は，各種媒染剤で色彩性が違った。これは，媒染剤に含まれる金属イオンの違いによるものと考えられる。ポリエステルとアクリルは疎水性が強いため難染性である。

4－5 玉葱外皮による染色

各種媒染剤による前媒染，後媒染の染色結果を図 8 及び図 9 に示した。図 8 より，アセテート，アクリル，ポリエステルはいずれも銅媒染のみ染まった。このことは，一般に合成繊維は疎水性で，とくにアセテート及びポリエステル繊維は疎水性

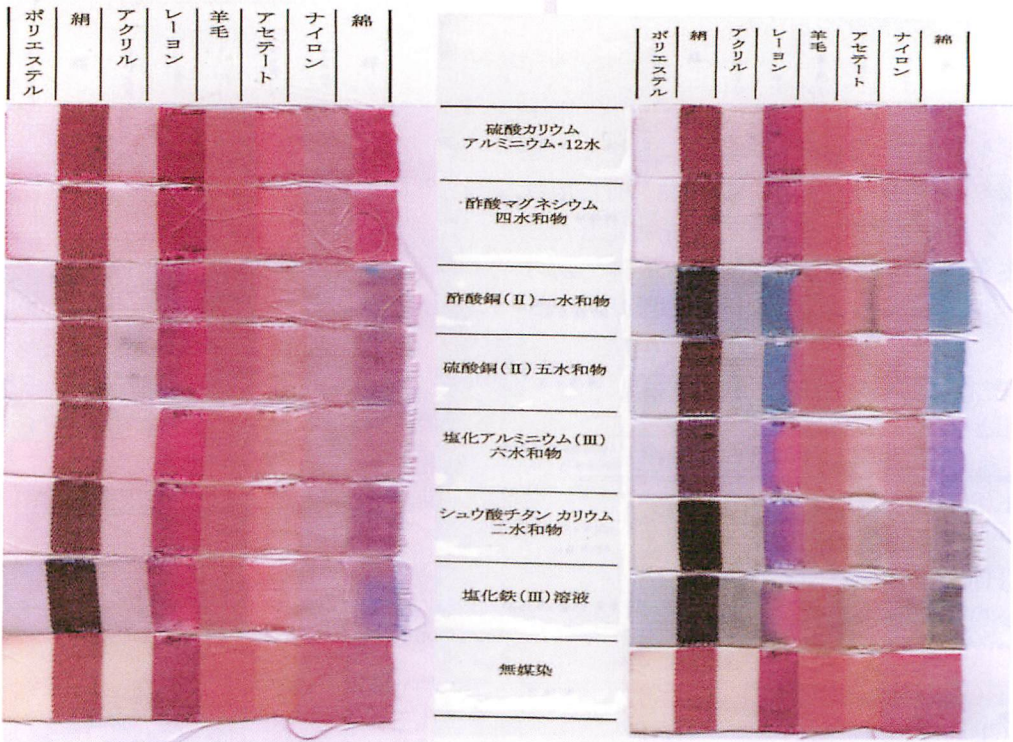


図 6. 染色結果 (前媒染)

図 7. 染色結果 (後媒染)

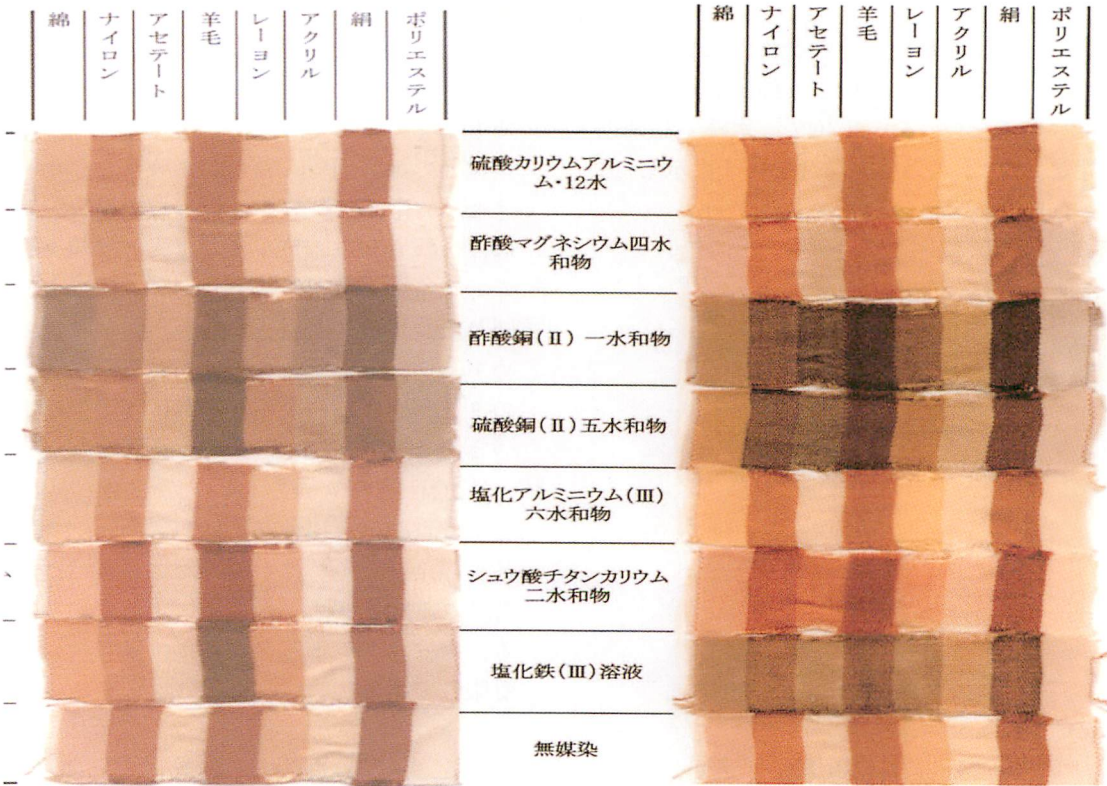


図 8. 染色結果 (前媒染)

図 9. 染色結果 (後媒染)

が強い⁴⁾ため、一般に難染性であるが⁴⁾、銅イオンが繊維に浸透し、そこへ色素が染着したためと考えられる。アクリルは、第一銅イオンと繊維のシアン基が結合した上でさらに染料と結合するため、前媒染染色に適していることがわかった。図7のアクリルの銅媒染による染色と比較すると、明らかである。羊毛・絹などのタンパク質系の繊維と、それによく似た構造を持つポリアミド系繊維のナイロンは、分子中に $-NH_2$ 基、 $-COOH$ 基を持つためよく染まる。色彩性は図8、図9とも極めて類似していた。この理由として親水性が高いため、2つの方法にあまり差異がないのが要因であると推測される。タンパク質系繊維は弱酸性と塩基性の性質を伴有する。水中におけるタンパク質系繊維の等電点は、羊毛ではpH4.9、絹はpH3.8~4.7であるので、染色の際ほとんどの媒染剤溶液中でタンパク質系繊維が正の電荷を帯びていることになる³⁾。従って、タンパク質中の $-NH_2$ 基が帯電することによりタマネギ外皮主成分のケルセチンの $-OH$ 基との結合力が大きくなる。すなわち、イオン結合によって羊毛や絹などのタンパク質繊維がタマネギ外皮色素に対して染色性が高い要因のひとつであり、またイオン結合のほかに、水素結合も生じていると考えられている³⁾。綿、レーヨンはアセテートと同じセルロース系繊維であるが、親水性であるためアセテートよりも染着性がある。染料分子は繊維構造の粗なところ、即ち非結晶部分に侵入し、繊維分子の持つ染料親和基と作用して結合し、染着が行われるといわれている⁵⁾。

ポリエステルは上述したように、疎水性が強い⁶⁾ため、水の分子もほんのわずかししか繊維に入り込めないので、繊維が膨潤せず、十分な染料が染着する事ができない⁶⁾。したがって、繊維中に染料がほとんど浸透しないため、後媒染では染まらない。図8及び図9から、媒染剤を用いた場合、金属イオンによる呈色反応が確認出来る。これは、ケルセチンが金属イオンとキレートを形成しているためであると考えられる。

5. ま と め

- 1) ハスカップのスペクトルから目に見える鮮やかな紫色が余色であることを知ることができた。
- 2) 薄層クロマトグラフィー (TLC) により、タマネギ外皮色素の主成分はケルセチンで

あることが確認できた。

- 3) タンパク質系繊維では、前媒染及び後媒染による違いはあまり見られなかったが、 $-NH_2$ 基、 $-COOH$ 基を有しているのでケルセチン色素との結合力が強く、よく染まる。
- 4) アクリルは、銅イオンと繊維のシアン基とが結合してさらに染料と結合するため、前媒染染色に適している。
- 5) 疎水性の強いポリエステルは銅媒染でのみ染まり、繊維に金属イオンを侵入させる前媒染染色の方がよい。
- 6) セルロース系繊維は後媒染のほうが染着しやすい。これはケルセチン色素の水酸基が、繊維分子の水酸基と水素結合しやすいためである。

ケルセチン色素の完全な単離はできなかったが、ひとつの染料、タマネギ外皮の抽出液で、繊維によっては染色法の違いにより、色彩性が異なり、それは色素、繊維、媒染剤の結合状態によるものであることが分かった。染料の繊維への染着機構を理解することにより、染色に関する意識を深め、また、一層高度な染色技術を身に付けることができるであろう。

本稿ではハスカップを Hascup berries と表記したが、正しい英字名は Blue-berried honeysuckle である。

本稿をまとめるにあたり西村麻衣さん (物質工学科4年生) の協力を得た。

参 考 文 献

- 1) 浅田宏子・鳥本 昇・高岡 昭, 化学と教育, 40, p.316 (2000)
- 2) 後藤俊夫・磯部 稔訳「バーゴイン有機化学」東京化学同人, p.416 (1982)
- 3) 青柳太陽著 [工芸のための染料の科学] 理工学社 (1994)
- 4) 櫻田一郎著「繊維の化学」三共出版株式会社 (1978)
- 5) 大沼玄久三・薄墨 正・徳永邦雄・中瀧正志著「新訂版 繊維」東京電機大学出版局 (1969)
- 6) 藤 英司・仁井田孝春, 化学と教育, 48, p.260 (2000)

(平成15年11月28日受理)

