

緑茶出物が天然染料の染色堅牢度に及ぼす影響

5年 A 組 吉田 菜乃果
指導教員 鵜飼 哲真

1. 概要

天然染料は、日本でも伝統的に衣服の染色などとして使用され、現在も日本文化の発信において大きな役割を果たしている。2022年、タイの王立高校と両国の伝統的な天然染料に関する国際共同研究を行い、互いの国と染料の魅力を学んだと同時に、天然染料は変退色や色泣きといった染色堅牢度に係る問題があることを知った。その解決方法として、日本で古くから行われてきたタンニン媒染の手法を応用し、緑茶を媒染剤として使用したときの色合いや堅牢度、性質を、デジタルカメラと自作のプログラムを用いた色差の測定やクロマトグラフ法により、媒染剤としての緑茶の有用性を調べた。

2. はじめに

2022年に行ったタイの王立高校との国際共同研究で、互いの国と染料の魅力を学んだと同時に、天然染料が堅牢度の低さに係る問題を抱えていることを知り、その解決方法を探りたいと思った。そこで、日本で古くから行われてきたタンニン媒染に注目し、タンニンが多く含まれ、奈良県の名産品でもある緑茶を使用することを考えた。本研究は、天然染料の弱点の克服と、日本の茶文化を象徴する緑茶の新たな有用性の発見につなげることを目的としている。

3. 染料ならびに媒染剤について

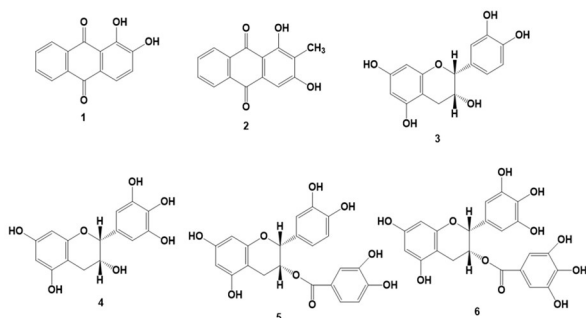


図1. セイヨウアカネ色素とカテキン
左上から順に 1 アリザリン, 2 ルビアジン,
3 EC, 4 EGC, 5 ECg, 6 EGCg

本研究では、染料にセイヨウアカネを、媒染剤に緑茶抽出物を使用した。セイヨウアカネはアカネ科の多年草で、色素にアリザリンとその配糖体、ルビアジン、ムンジスチン、プソイドプルプ

リンなどを持つ¹⁾。タンニン媒染は、タンパク質や金属化合物と結合し難溶性の塩を形成する働きにより色素の定着を高めるとされている。緑茶に含まれるタンニンの多くはフラボノイド系ポリフェノールのカテキン類で、主にエピカテキン (EC)、エピガロカテキン (EGC)、エピカテキンガレート (ECg)、エピガロカテキンガレート (EGCg) などがあり、水色 (茶の色) や味に影響を及ぼす他、抗酸化性、抗菌性などを持つ²⁾。

4. 実験

試薬はすべて市販のものを使用した。

4. 1 実験1: セイヨウアカネによる多染交織布の染色

緑茶抽出物で媒染したもの、無媒染の他に、比較のために媒染法として一般的なアルミニウム媒染を施したものも作成し、各繊維に対するセイヨウアカネの染まり方と媒染による違いを調べた。セイヨウアカネは粗粉 (田中直染料店500g) を、緑茶茶葉は「ホームサイズ緑茶」(伊藤園150g) を使用した。多染交織布 (株式会社ナリカ Cat No.35-8010) は染色後に幅1.5cmの短冊状にした。媒染は全て先媒染である。

(1) 媒染

緑茶媒染は、緑茶茶葉8.0 g を95°Cの水200mLで20分浸出し媒染液とした。その後媒染液に布を2分浸しすすぐ作業を4回行った。アルミニウム媒染は、ミョウバン $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 0.80g を45°Cの

水200mLに溶かし媒染液とした。その後加熱しながら布を20分浸し、すすいだ。

(2) 染色³⁾

セイヨウアカネ12.0gを水300mLで20分煮出す作業を2回行い、染色液を得た。そこに布を90°C以上で20分浸し、すすいで乾燥させた。

(3) 色の測定

染色布をデジタルカメラで撮影し、自作のプログラム(Processing 3.5.4)でHSB値を得た。

4. 2 実験2：染色堅牢度試験

実験1で作成した各染色布に負荷を与え、色の変化やそれに対する緑茶媒染の影響を調べた。評価方法として、各実験の前後に同一照明下で布の写真を撮影し、HSB値を入手した後、フリーソフトCCConverterでL*a*b*形式に変換し、色差(CIE1976 UCS色度図)を求めた。

(1) 実験2.1：紫外線に対する堅牢度

紫外線ランプ(東芝「ブラックライト蛍光ランプ」FL20S BLB)を合計48時間照射した。

(2) 実験2.2：酸性雨に対する堅牢度

人工酸性雨は、硫酸と硝酸の1:1(モル比)混合液をpH4.2^{4,5)}に調製した。この水溶液100mLに各染色布を60分間浸した。

(3) 実験2.3：洗濯に対する堅牢度

45°Cの5g/Lセッケン水(株式会社東邦「ウタマロ石けん」)に布を入れ、マグネチックスターラーで30分回転させた^{6,7)}。

4. 3 実験3：緑茶成分の薄層クロマトグラフィーによる分離

緑茶の水色は光合成色素やカテキンに由来し、抽出温度により異なる。その温度と水色について調べるため二次元展開薄層クロマトグラフィーにより色素やカテキンの分離を行った。

緑茶茶葉3.0gを90°C、50°C、常温(17.5°C、水出しとする)の水50mLで20分浸出し、ろ紙とセライトで吸引ろ過したものを酢酸エチルで抽出し、濃縮した。展開溶媒は、石油エーテル：アセトン=7:3⁸⁾(溶媒A)により色素を、1-ブタノール：酢酸：水=4:1:1⁹⁾(溶媒B)によりカテキンを分離した。TLCプレートは”TLC Silica gel 60 25 Aluminum sheets”(Merck社20cm×20cm)を5cm四方

の正方形にし、溶媒A、Bの順に二次元展開した後、UVランプを照射しRf値を調べた。また実験後、塩化鉄(III)水溶液に浸し、カテキンの存在について調べた。

5. 結果と考察

5. 1 実験1：セイヨウアカネによる多染交織布の染色

緑茶媒染では布が薄く茶色に染まった。ナイロン、毛、絹が濃染され、アセテート、ポリエステルがあまり染まらなかった(図2)。

無媒染布で、毛とナイロンは赤、アセテートとアクリルは黄、絹は橙色、綿とレーヨン、ポリエステルは薄赤色に染まり、ナイロン、毛、絹が濃染された(図3)。毛や絹などのタンパク質繊維の染色では、繊維のアミド基、ペプチド基と染料の親水基との水素結合が働くと考えられているが¹⁰⁾、結果から、セイヨウアカネは赤と黄の2つの色素を持つことと、正に帯電した繊維ほど赤味が強いことから、染色には静電的引力も関わっていることが示唆される。

緑茶媒染布は、無媒染布と比較してナイロン、毛、絹がやや濃染され、毛、レーヨン、絹、ポリエステルが僅かに赤味を、それ以外は黄味を帯びた(図4)。これはタンニンの働きや、緑茶の色素によると考えられる。アルミ媒染布はアルミニウムイオンと色素の錯体形成により赤味を帯び¹⁰⁾、濃染されたと考えられる。

5. 2 実験2：染色堅牢度試験

(1) 実験2.1：紫外線に対する堅牢度

ナイロン以外の繊維で、緑茶媒染布は無媒染布よりも色差が小さくなった(図5)。無媒染布において特に彩度が低下し、退色が起こったが、媒染布はアクリル以外の繊維で彩度が上昇した(図6)。これより、無媒染布と比較して、媒染布で退色が抑制されたと考えられる。

(2) 実験2.2：酸性雨に対する堅牢度

毛とアクリル以外で、緑茶媒染布は無媒染布より色差が小さくなり、全体的には毛と絹の色差が小さく、レーヨンが最大となった(図7)。また、無媒染、アルミ媒染布はやや黄味を帯びたが、緑茶媒染布は赤味を帯びた(図8)。

(3) 実験2.3：洗濯に対する堅牢度

全体的に色差が大きく、明度や彩度が低下した(図9)。明度の低下は塩基性溶液中での染料の酸化によると考えられ、アルミ媒染布で顕著であった(図10)。彩度の低下は染料の溶液への溶出やセッケンの働きによると考えられ、無媒染布で顕著であった(図11)。緑茶媒染布はアルミ媒染布と無媒染布の中間に位置した。

5. 3 実験3：緑茶成分の薄層クロマトグラフィーによる分離

緑茶抽出液は、液温が高いほど褐色が濃く、水出しでは黄～黄緑色になった(図12)。これは加熱によりクロロフィルがフェオフィチンに、カテキンがテアフラビン類やテアルビジン類に変化したためとされている¹²⁾。酢酸エチル抽出液は、90℃では黄褐色、50℃では黄～黄緑色、水出しではほぼ無色となった。

溶媒Aでは、90℃、50℃でバンドが3つできたが、水出しではできなかった。また、バンドA-aは蛍光が見られ、Rf値もクロロフィルaの挙動と類似していたが、灰色だったため、フェオフィチンか、クロロフィルaが展開後に酸化しフェオフィチンとなった可能性がある。(表)

溶媒Bでは、前線付近に茶色で二、三又のスポット(バンドB-a～B-c)と、黄～黄緑色(バンドB-d)、分散した無色の蛍光物質が見られ、バンドA-a～A-cは溶媒前線付近に移動した。90℃、50℃では抽出温度が高くなるとともにバンドB-a～B-cの茶色は濃くなり、B-dに重なった。これを塩化鉄(Ⅲ)水溶液に浸すとB-a～B-cのみ呈色したため

(図13)、テアフラビン類やテアルビジン類に変化したカテキンと考えられる(図14)。この部分について、枝分かれ部分を左から順に別のバンドB-a～B-cと見なし、種類を考察した(表1)。

各液温における水色と、テアフラビン類やテアルビジン類、フェオフィチンの存在から、加熱等によって、クロロフィルやカテキンが酸化し、褐色になったことが分かる。塩化鉄(Ⅲ)と反応しなかった色素(バンドB-d)は、キサントフィルとともに強い黄味の原因となるのではないかと考えた。また全体的にRf値が高く、展開溶媒の極性が高い可能性があり、バンドが上手く分かれなかったり、水出しで光合成色素が抽出されなかったこ

とから、色素の抽出方法や展開溶媒について検討し直す必要がある。

6. まとめ

緑茶媒染布には一定程度良好な堅牢性が見られた。しかし緑茶媒布と無媒染布との色の違いは少なかったため、この手法は、安価で、廃液による環境への負荷が小さく、染料本来の色を損なわずに染色堅牢度改善に一定程度の期待ができると考えられる。またカテキンは抽出温度が高いほど溶出量が多くなる¹²⁾ことから、緑茶を媒染剤として使用するときには、クロロフィルやカテキンの酸化による褐変の防止のためにも、熱水で抽出したものを使用するのがよいと思われる。さらに、実験2.3や2022年の研究結果からも、天然染料は酸化による影響を受けやすい可能性がある。したがって、染料の酸化を抑制することが、天然染料の変退色に係る問題の解決に繋がると考えた。その上で、他の媒染法との併用など、より効果的な媒染剤としての使用を検討すると同時に、日本文化の媒体としての緑茶の新たな有用性に関する考察を深めたい。

7. 参考文献

- 1) 増井幸夫・神崎夏子、「植物染めのサイエンス—万葉の色を化学する—」、裳華房、2007。
- 2) 前田清一、「緑茶の化学」、調理科学、1969、2巻、2号：73-77。
- 3) SEIWA、西洋茜の染め方、enjoy fabric dyeing、(<https://seiwonet.jp/ap/NList02.d1l/?No=NS015015>)。
- 4) 西東京市 Web、「酸性雨調査結果令和2年度」
- 5) 三輪誠・伊豆田猛・戸塚績、「スギ苗の生長に対する人工酸性雨とオゾンの単独及び複合影響」、大気汚染学会誌28(5)：279-287、1993。
- 6) 日本産業規格、洗濯に対する染色堅牢度試験方法、2011、JIS L 0844 A-1。
- 7) 一般社団法人日本繊維製品品質技術センター、Test 染色堅ろう度、QTEC、試験業務、(<https://www.qtec.or.jp/search/test/kenro/>)。
- 8) 吉里勝利ほか、「高等学校生物」、第一学習社、2023。
- 9) 大阪府立高津高等学校、「カテキンの効率的な取り出し方」、2020。
- 10) 大下浩司ほか、茜染めの染色挙動に対する一考察、文化財情報学研究、11号：21-24。
- 11) 山西貞、「お茶の科学」、裳華房、1992。
- 12) 堀江秀樹ほか、「茶主要成分の茶浸出液への溶出特性」、2001、茶研法91：29-33。



図2. 緑茶媒染多染交織布
上から順に、綿、ナイロン、アセテート、毛、レーヨン、アクリル、絹、ポリエステル

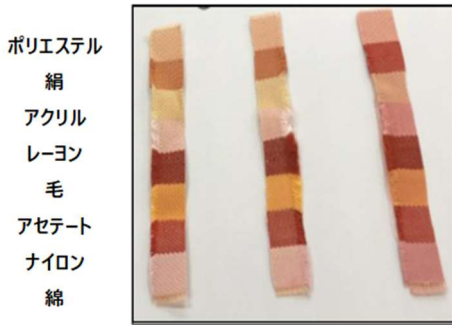


図3. セイヨウアカネによる多染交織布の染色
左から無媒染、緑茶媒染、アルミ媒染

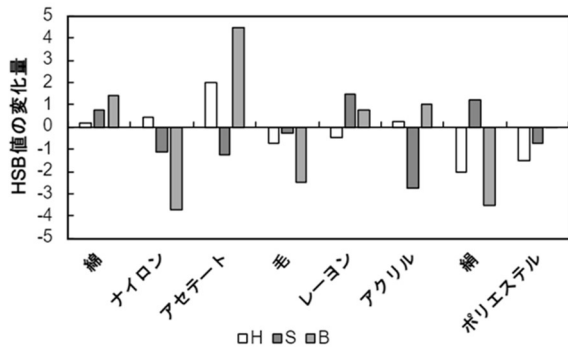


図4. 無媒染-緑茶媒染 HSB 値差

色相 H の色相環の赤-黄部分で、H 値が増加すると黄色に近づくため「黄味を帯びる」、減少すると赤色に近づくため「赤味を帯びる」とする。

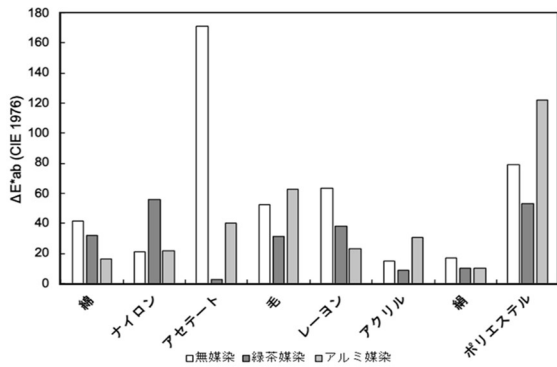


図5. 実験2.1: 紫外線ランプ照射前後の色差

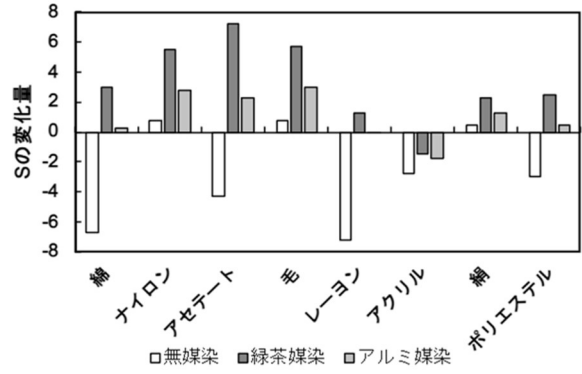


図6. 実験2.1: 彩度Sの変化

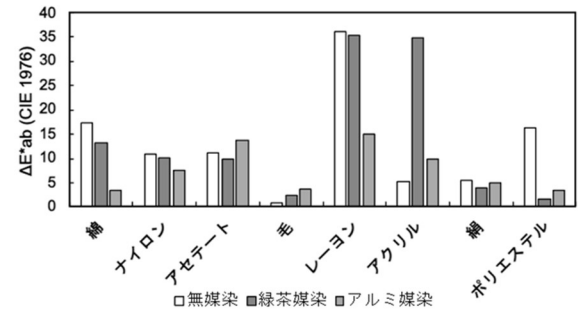


図7. 実験2.2: 人工酸性雨による色の変化

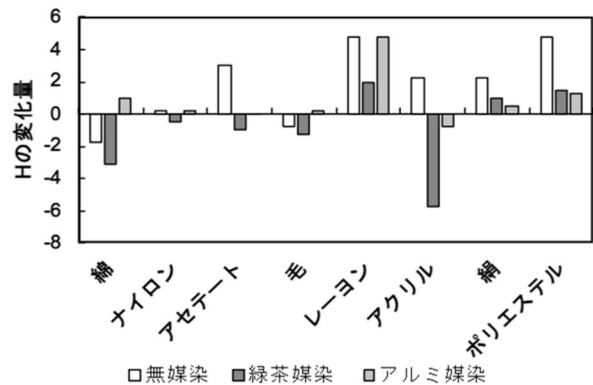


図8. 実験2.2: 色相Hの変化

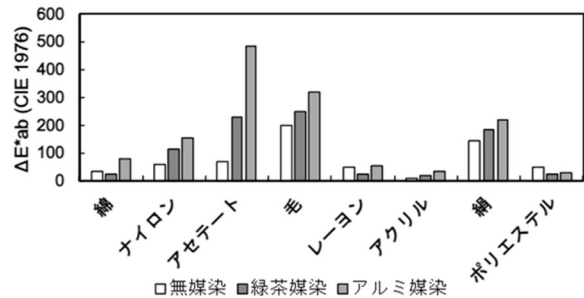


図9. 実験2.3: 洗濯による色の変化

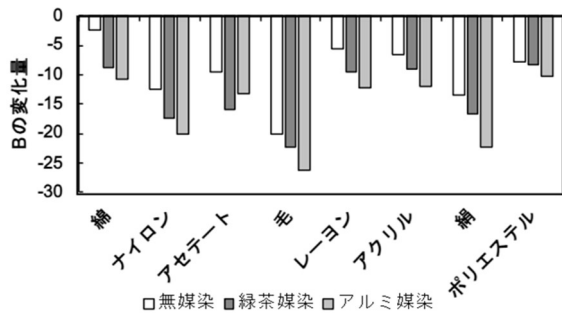


図10. 実験2.3: 明度Bの変化

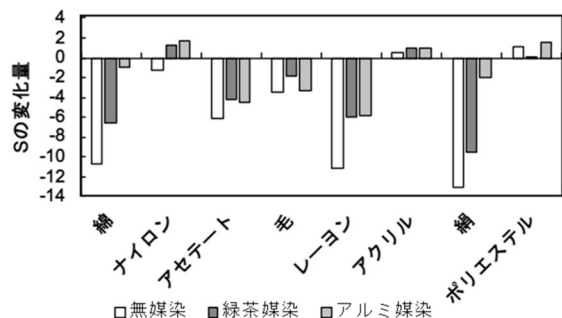


図11. 実験2.3: 彩度Sの変化

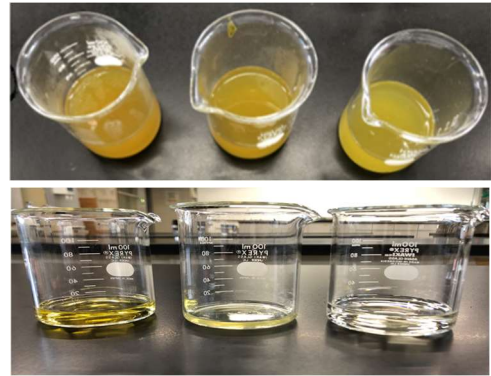


図12. 抽出液: 緑茶(上), 酢酸エチル(下)
左から90°C, 50°C, 水出し

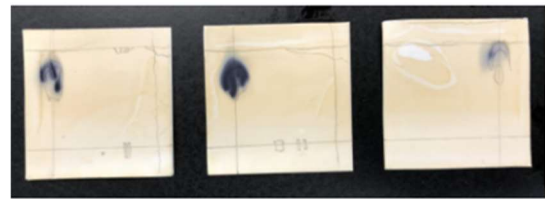
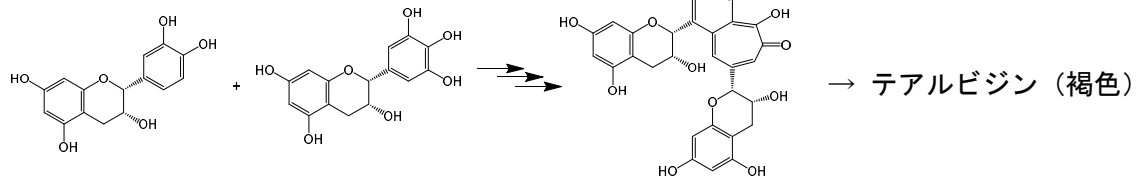


図13. 塩化鉄(III)水溶液に浸した後の様子
左から90°C, 50°C, 水出し



カテコール型カテキン + ピロガロール型カテキン → テアフラビン (橙赤色)

図14. テアフラビン, テアルビジンの生成
二分子のカテキンが酸化, 脱炭酸を経てテアフラビンとなる。

表1. 緑茶の抽出温度とRf値

溶媒A: 光合成色素の分離				溶媒B: カテキンの分離			
液温 (°C)	90	50	17.5	液温 (°C)	90	50	17.5
バンド A-a	0.71	0.68	-	バンド B-a	0.78	0.69	0.99
バンド A-b	0.68	0.60	-	バンド B-b	0.74	0.61	-
バンド A-c	0.46	0.43	-	バンド B-c	0.60	0.78	-
				バンド B-d	0.65	0.69	0.66
展開距離 (cm)	3.50	3.40	3.95	展開距離 (cm)	3.30	3.21	3.21

バンド A-a. クロロフィル a (フェオフィチン)

バンド A-b. クロロフィル b

バンド A-c. キサントフィル

90B-a. ECg

90B-b. EGCg

90B-c. EC

50B-a. EGCg

50B-b. EC

50B-c. ECg

17.5B-a. カテキン (未分離)

それぞれのバンドについて, 文献値⁸⁻⁹⁾から物質を考察した。溶媒Bにおいて, 図12で塩化鉄(III)により黒色に着色した二又, 三又の部分からバンド a, b, c とし, それらに重なって存在するスポットまたは水出しにおいて着色部分の下に現れたスポットをバンド d とした。バンド d については, どの液温にも共通して存在する黄色系の色素であることを考えると, フラボノールや, ケンフェロール, ケルセチン, ミリセチンなどのアグリコン¹¹⁾が含まれている可能性がある。