

酵素的合成により化学構造が決定している単一の天然植物色素による絹布への個別染色と、その耐光性などに関する研究

中島 伸佳* 難波 久美子**

要旨 本研究は、酵素的合成により化学構造が決定している個別の天然植物色素の、絹布への染色における耐光性などに関する構造機能相関についての検討を目的として行った。個別の天然植物色素を絹布に染色した後に、紫外線照射テスト：耐光堅牢度の測定を行った結果、「フラボノイド系色素とプロアントシアニジン」は照射時間に比例してその色彩が濃くなり、「アントシアニン系色素」は逆に退色するという傾向にあった。過去に、染色を行う前の「フラボノイド系色素とアントシアニン系色素」の溶液状態での耐光性や耐熱性について調べた結果では、両色素系に関して共に、それぞれ誘導体化した化学構造をもつ色素類（アシル化物など）において、より安定性があった。従って、染色前と染色後の天然植物色素の安定性（本研究においては耐光性と同義とする）や色彩の変化に関する、今回の実験結果から判断すると、それぞれに独自で特異的な「構造機能相関」があるといえる。

キーワード：染色、天然植物色素、絹布、耐光堅牢度、耐光性

1. はじめに

原始時代、人類にとっては自然物や天然現象などが偉大な模様であり、また色彩そのものであったが、美しい自然に対する憧憬が高まるにつれてそれを模倣し、生活にその美しさを取り入れるようになった。その時代の人々が身にまとった布は、植物からとった粗い繊維を編んで作ったものであり、これらの布を、そして頭に、様々な花や葉をさしたりなどして飾っていたと推測されている。それがやがて、人の意図による染色という行為を生み出し、さまざまな工芸や装飾として発展したと考えられる。

一方、染色には、染められるべき対象物つまり被染物としての繊維がなければならぬので、それらの繊維や布は染色が行われる以前にすでに作られていたことは明らかである。織布の最も古い遺品はエジプトにあり、今から6,000年以上前の麻を繊維素材とするものが発見されている（参考文献1）。本実験で使用した絹布は、中国では紀元前1,200年にはすでに存在していたといわれている（参考文献2）。

絹の生糸は、蚕の左右の吐糸孔から引き出された2本の繊維がセリシンという膠質成分で膠着されたもので、化学的には種々のアミノ酸の共重合体であるフィブロインから構成されたポリアミド繊維であり、1個の繭から1.2～2kmにも達する長繊維（フィラメント）を巻き取ることができる。しかも、絹は染色性に優れている。その要因として、絹にはアミノ基とカルボキシル基を有すること、連続性の細隙のあること、しかも、親水性の天然繊維であることなどであり、染料は水に誘導されて内部に達し、酸性染料には塩基性を有するアミノ基が作用し、また、塩基性染料には酸性を示すカルボキシル基が作用して、いずれの場合も化学結合が起こり染色されやすいと考えられている（参考文献3）。

各種の繊維への染色は、1850年代以降の化学染料の発見を契機として、現在では化学合成されたアゾ系色素などが染色産業の主流を占めているが、近年の環境保全の意識の高まりを受け、原始古来の天然植物による染色が再び注目されている。それらは主に、根・葉・樹皮・幹材を染料とし、色素抽出や染

*岡山県立大学保健福祉学部栄養学科

〒719-1197 岡山県総社市窪木111

**岡山県立大学デザイン学部造形デザイン学科

〒719-1197 岡山県総社市窪木111

色において煮沸法を用いる。一方、自然界に存在する赤色系の花は、それらと同様の手法では、見たままの花弁の色彩を染めることは困難とされてきた。しかし、自然界にある色を移し取り身に装おうとする人の思いは今も変わらず、抗酸化作用等を有すると考えられているフラボノイド系植物色素やアントシアン系植物色素（いわゆる、ポリフェノール型天然植物色素）に着目し、「花染め」と呼ばれる染色法も1980年代に登場するが、安定性に劣るため、現在その用途は限定的である。

すなわち、これらの天然植物色素の長所は、色素の素材が天然物であるため、自然界にみられる色調が得られることである。一方、短所としては、光、熱、酸などに比較的不安定なものが多いことなどが挙げられる。

テキスタイルの領域では、染色後の繊維の色彩の変化や安定性（本研究においては耐光性と同義とする）を「堅牢度」と称し、特に光に対する堅牢度を「耐光堅牢度」と呼んでいる。

本研究では、上述の性質をもつ絹布を被染物として用い、酵素的合成により化学構造が決定している単一の天然植物色素による個別染色を行い、その耐光堅牢度などに関する「構造機能相関」について検討を行った。

2. 材料と方法

染色の方法は、常法（参考文献4）通りに、5%の酢酸アルミニウム水溶液を用いて絹布を媒染し乾燥させた後、それぞれ化学構造の決定している天然植物色素のエタノール溶液（参考文献5）を用いて染色を行い、暗所で1日乾燥後、水洗いをした。これらの操作をそれぞれ2回繰り返した。そして最後に、発色と色止めとして蒸し（25分）を行った後、水洗いを行い、暗所にて1日乾燥させた。染色には、以下の図に示す「9種類の天然植物色素」をそれぞれ個別に用いた。化学構造が既知の個々の天然植物色素は、それぞれ染料として10mM程度の濃度の各色溶液を、4.6cm角の絹布に1ml程度ずつ浸して染色を行った。これらの染色工程の完了後に、紫外線照射試験（フェードメーターによる染色後の耐光堅牢度の分析（50℃）は、岡山県工業技術センター 研究員の國藤勝士氏に依頼）を行った。

「測定条件」：紫外線フェードメーター VAL-AU

（スガ試験機株）、63℃（ブラックパネル温度）、50% RH以下、10時間および20時間照射、対応JIS:JIS L 0842。

3. 結果

化学構造が決定している個別の天然植物色素を、絹布に染色した後に、紫外線照射テスト：耐光堅牢度の測定を行った結果、フラボノイド系色素とプロアントシアニジン（キクコマン株）は照射時間に比例してその色彩が「濃くなる」という傾向にあった。それに対して、アントシアン系色素は照射時間の経過に伴い「退色する」という傾向にあった。また、プロアントシアニジンもフラボノイド系色素と同様に色彩が「濃くなる」という傾向にあった。さらに、絹布への染色後は、それぞれに特徴的な色彩（色調）の多彩な変化も観察された（図1）。

過去の中島らの研究において、染色を行う前のフラボノイド系色素とアントシアン系色素のそれぞれの溶液状態の耐光性や耐熱性について調べた報告がある（参考文献5）。その場合、1cmの距離を保ってフラボノイド系色素では、蛍光灯40000（lx）を照射し、アントシアン系色素は、蛍光灯5000（lx）を照射して安定性（耐光性）などを測定した（図2）。ただし、プロアントシアニジン（キクコマン株）については、溶液状態での安定性の測定は行っていない。

これらのデータに依ると、フラボノイド系色素とアントシアン系色素の両色素群においては、同様の化学構造をもつ色素群では、耐光性には類似した傾向がみられた。すなわち、アグリコンであるケルセチンとシアニジンは最も耐光性や耐熱性が低いと考えられた。アントシアン系色素では、そのアシル化誘導体であるクリサンテミンシンナメートとクリサンテミン*p*-クマレートが比較的、光や熱に対して安定であった。一方、フラボノイド系色素でも、2種類のアシル化誘導体に加え、グルコシドであるイソケルシトリンも光に対し比較的安定であった。また、両色素において最も耐光性が高かったものが、フラボノイド系色素ではイソケルシトリン*p*-クマレートであり、アントシアン系色素でも、クリサンテミン*p*-クマレートであった。従って、溶液状態では、アシル化誘導体やグルコシドが、対応するアグリコンと比較して安定性（耐光性）が高いことがわかった。

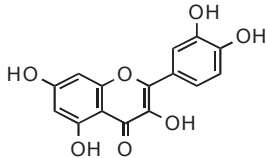
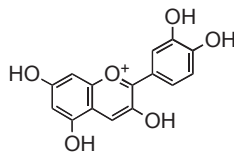
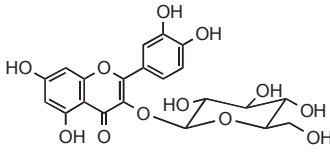
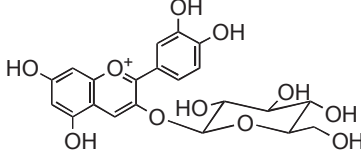
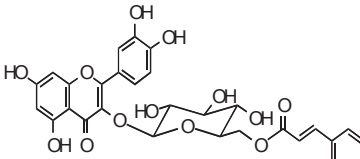
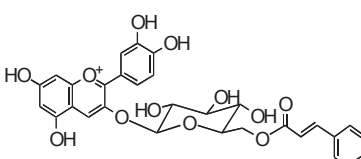
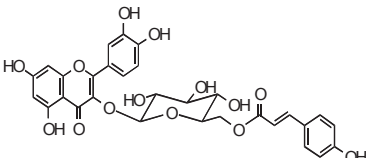
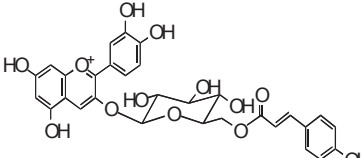
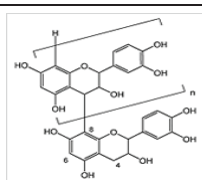
また、各色素の耐熱性（50℃）や、抗酸化性などにおいても同様の結果が得られた（参考文献5）。

そこで、アントシアニン系色素の溶液状態での安定性について考察すると、シアニジンのように3位に水酸基をもつ色素は不安定であるため退色しやすいが、3位や5位などに糖が配糖化するとその色素は安定な構造となる。一方、主に花卉などに存在する分子量が約1,500以上のアシル化アントシアニン

は、比較的安定なアントシアニンであるといわれている。その安定性はアシル化フラボノイドグルコシドの芳香族酸とアグリコン部分とのサンドイッチ型のスタッキング現象が退色の原因であるアグリコンの2位への水などによる求核的置換を防ぎ、色彩を保持することに起因すると考えられている（参考文献6）。

これらのデータは、自然界における芳香族酸に

「染色に用いた化学構造が決定している個別の天然植物色素（9種類）」

	フラボノイド系色素	アントシアニン系色素
アグリコン	1  クエルセチン	5  シアニジン
配糖体	2  イソクエルシトリン	6  クリサンテミン
アシル化誘導体	3  イソクエルシトリンシンナメート	7  クリサンテミンシンナメート
アシル化誘導体	4  イソクエルシトリン <i>p</i> -クマレート	8  クリサンテミン <i>p</i> -クマレート
重合体		9  プロアントシアニン*

*プロアントシアニン（ $n=1$:一量体）：キッコーマン（株）のHPに依ると、シアニジンから合成された重合体であり、ブドウの種子中などに、通常 $n=5 \sim 7$ の重合度で存在するとされている。

よるアシル化植物色素類（特に各種の花弁の色素類やムラサキイモなどの色素類）の安定性を裏付けるものである。しかし、今回の結果からは、それぞれの色素を絹布に染色した後と染色前の各色素の溶液

状態とでは、その耐光性などに共通した「構造機能相関」はみられなかった。その理由としては、照射の方法や照射した光の種類、並びに絹染色の際の媒染剤の使用などが考えられる。



図1 染色後の色彩の変化と耐光性

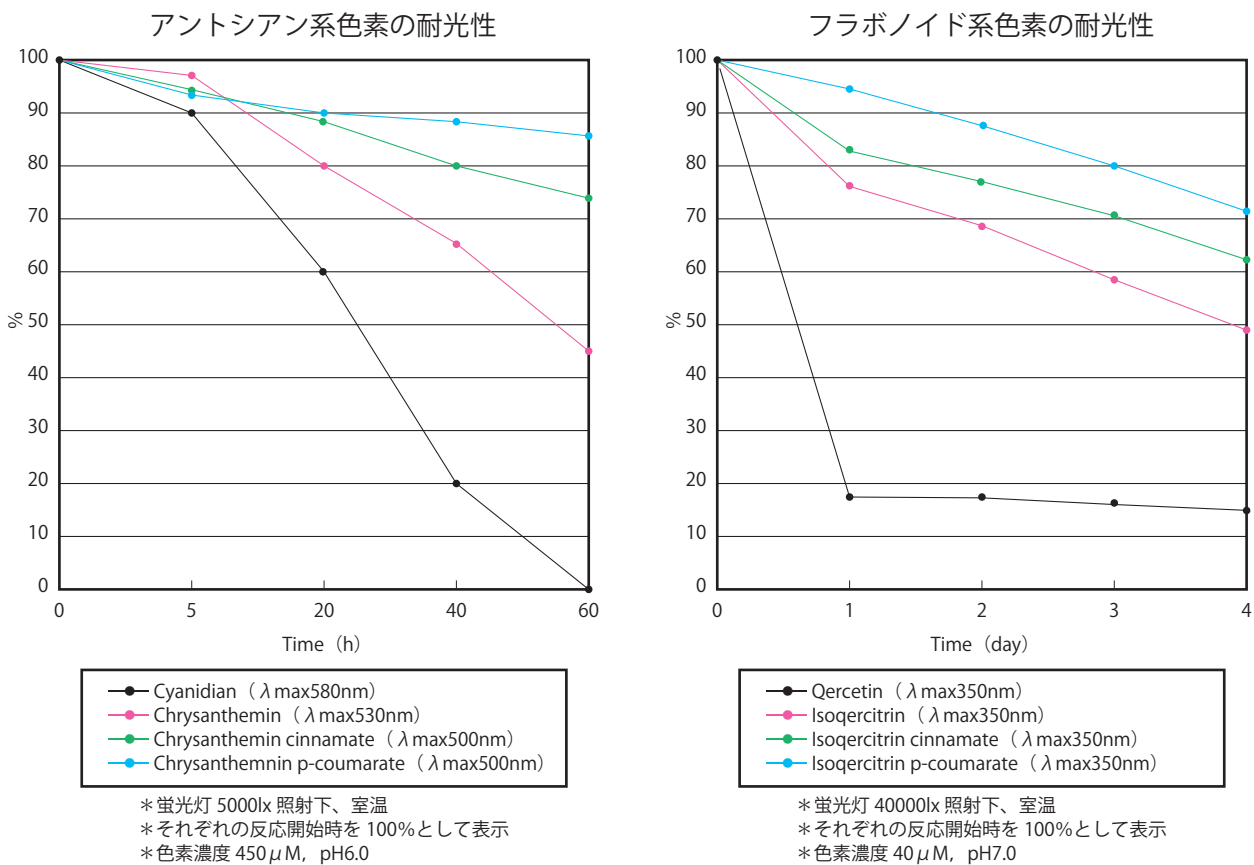


図2 植物色素溶液の安定性（耐光性）

出典：Nobuyoshi Nakajima, et al., Comparison of Acylated Plant Pigments: Light-resistance and Radical-scavenging Ability, Biosci. Biotechnol. Biochem., 67 (8), 1828-1831, 2003.

すなわち、絹布染色後の実験では紫外線照射を行い、中島らの過去の研究（参考文献5）では溶液状態の色素に蛍光灯照射を行っている。照射した光の種類などが異なるため、溶液状態での実験結果を、染色後の実験結果と単純に比較することはできない。しかも、染色では「媒染剤」を使用したことによって、それぞれの色素と媒染剤との間で化学反応が起きた可能性もその理由として考えられる。

従って、染色前と染色後の各植物色素の安定性に関する実験結果のみから判断すると、それぞれに異なっているが、一定の特異的な「構造機能相関」が存在するということができる。

また、染色後にプロアントシアニジンがフラボノイド系色素と同様の色彩の変化（濃くなる）を示した理由としては、プロアントシアニジンがフラボノイド系色素と構造が類似していることにもよると考えられる。すなわち、プロアントシアニジンは「縮合型タンニン」とも呼ばれ、フラバノール骨格を有するカテキンなどの重合体に類似した構造を持つ高分子化合物であると考えられる（参考文献7）。プロアントシアニジンは、アントシアニン系色素のアグリコンであるシアニジンから合成されていると考えられているため、その染色後の安定性もアントシアニン系色素と同様の結果に至ると思われたが、それらの構造を比較してみると、アントシアニン系色素中に存在するオキソニウムイオンが、プロアントシアニジンの重合体構造では荷電の無い酸素原子に置き換わっている。これは、フラボノイド系色素に類似した構造である。それ故、プロアントシアニジンの場合も、フラボノイド系色素と同様に、染色後は紫外線の照射時間が長いほど、その色が濃くなる傾向にあると推測される。

4. 考察

本研究は、天然植物色素の染色時におけるメカニズムを解き明かす一助となるべく、抗酸化作用等を有すると考えられているフラボノイド系植物色素やアントシアニン系植物色素（ポリフェノール型天然植物色素）が、「花染め」などと呼ばれている染色方法に用いられていることに着目した。

そして、中島らの従来からの「フラボノイド系植物色素やアントシアニン系植物色素の酵素的機能改変」に関するデータ（参考文献5）を基にして、化学構造が既知の各種の「酵素的合成ポリフェノ-

ール型植物色素」を個別に用いて、染色に適した絹布に、それぞれ単一染色を行い、染色後の耐光度などを測定することで、安定性（耐光性）などに関する「構造機能相関」のデータを比較したものである。

1) 媒染剤としては、環境負荷が比較的低いとされる「酢酸アルミニウム」を用い、また、植物性タンパク質である大豆由来の「ご汁」を用いずに、天然タンパク質繊維である絹布に、それぞれの化学構造が決定している「天然植物色素」を個別に使用して、単一染色を実施した。それぞれの色素類は酵素的サルベージ合成を行った標品を主に使用した（参考文献5）。ただし、プロアントシアニンは、キクコマン（株）から分与を受けた。

2) 単一染色に使用する個別の天然植物色素は、「フラボノイド系植物色素」として、ケルセチン（アグリコン）、イソケルシトリン（配糖体）、そのアシル化誘導体であるイソケルシトリン シンナメート、並びに、イソケルシトリン p-クマレートを、また「アントシアニン系植物色素」としては、シアニジン（アグリコン）、クリサンテミン（配糖体）、そのアシル化物であるクリサンテミン シンナメート、並びに、クリサンテミン p-クマレートを、更に、シアニジンの重合体である「プロアントシアニジン」などの合計9種類の天然植物色素を、絹布への実際の個別染色（単一の色素による染色）を行った。

3) 染色後の耐光性は「紫外線フェードメーター」を用いて耐光堅牢度を測定し、中島らの染色前の各色素の溶液状態での安定性（可視光線）などとのデータ（参考文献5）との比較を含めて、安定性や抗酸化性に関する特徴に関連させて「ポリフェノール型天然植物色素」の抗アレルギー作用、抗炎症作用などの生理機能への応用も含めた、天然染料としての機能性の応用・拡大を目指した、いくつかの科学的な実証を得ることができた。

フラボノイド系植物色素やアントシアニン系色素（ポリフェノール型天然植物色素）などを用いる「花染め」の染色方法においては、実際には、そのアグリコン（色素の骨格構造）、または、それらの配糖体、さらには、その糖に芳香族酸などがエステル結合したアシル化誘導体などの「混合物」が天然植物染料として主に用いられていることが一般的であるため、化学構造が決定している天然植物色素類

を個別に用いて、単一染色を行った前例は無いと考えられる。

従って、「天然植物色素類の化学構造と、染色前後の構造機能相関に関する基礎的データ」が得られたことになり、このようなアプローチは、安定性（耐光性）の比較のための基準などは異なっているが、他例の無い独創的なものであり、テキスタイル領域における今後の実用的かつ学際的な応用・利用が期待できる萌芽的な研究成果であると言える。また、今回ここに述べた結果より、天然由来のポリフェノール型植物色素による染色（花染め）は、その特異的な構造上の安定性（耐光性）の一定の傾向のみならず、絹布への染色後の色彩の多様な変化も期待できるため、非常に興味深い比較結果であると考えられる。

参考文献

- 1) E. J. W. Barber, Prehistoric Textiles -the Development of Cloth in the Neolithic and Bronzes with Special Reference to the Aegean (1992). Princeton Univ. Press.
- 2) 布目順郎, 養蚕の起源と古代絹 (1997). 雄山閣出版.
- 3) 日本繊維技術士センター編, しくみ図解シリーズ—繊維の種類と加工が一番わかる— (2012), 技術評論社.
- 4) 望月通陽 監修 はじめての手芸、シリーズ5—さらさら植物染め— (2001). 偕成社.
- 5) N. Nakajima, et al., Comparison of Acylated Plant Pigments: Light-resistance and Radical-scavenging Ability, Biosci. Biotechnol. Biochem., 67, pp. 1828-1831, 2003.
- 6) 大庭理一郎、五十嵐喜治、津久井亜紀夫 編, アントシアニン—食品の色と健康— (1999). 建帛社.
- 7) 後藤奈美, 赤ワインの渋味, 日本醸造協会誌, pp. 210-216, 2012.

Dyeing on the silk fabric with the naturally-occurring-plant pigments which the chemical structures were enzymatically-synthesized and determined at the laboratory

NOBUYOSHI NAKAJIMA*, KUMIKO NAMBA**

**Department of Nutritional Science, Faculty of Health and Welfare Science, Okayama Prefectural University, 111 Kuboki, Soja, Okayama 719-1197, Japan*

***Department of Aesthetic Design, Faculty of Design, Okayama Prefectural University, 111 Kuboki, Soja, Okayama 719-1197, Japan*

Abstract Dyeing on the silk fabric was performed with the enzymatically-synthesized- plant pigments which molecule structures were determined at the laboratory identical to the naturally-occurring-plant pigments. Then, the test for color fast against light was performed and the results of color change/ fading were studied.

Keywords : dyeing, naturally-occurring-plant pigment, silk fabric, color fast, light-resistance