

植物繊維と動物繊維に対する紅花色素の染色機構に関する理論的考察

大下 浩司^{1, 2, 3}・松岡 有里³・高木 秀明^{1, 2, 3}・下山 進^{1, 2, 3}

紅花染めは、伝統的な染色の一つである。紅花の花弁には、赤色色素のカルタミンと黄色色素のサフラワーイエローが含まれる。紅花染めは、その赤色色素を繊維に染着させる手法である。本研究は、植物繊維の綿や動物繊維の絹の化学構造や化学的性質、紅花に含まれる赤色色素のカルタミンや黄色色素のサフラワーイエローの化学構造や化学的性質に基づき、色素と繊維の間に働く化学的相互作用等を解釈し、紅花色素の染色機構を理論的に考察した。

1. はじめに

染色は、色素と繊維の間に化学的相互作用や物理的相互作用が働き、色素が繊維に吸着する現象である。そのため、色素の濃度、酸性、中性、塩基性等の pH 条件、染色の温度等の染色条件、色素や繊維の種類、化学構造、化学的性質等、染色には様々な因子が複雑に関係している。更に、天然染料や天然繊維等の場合、不純物の存在の有無や個体間のばらつき等も考慮に入れる必要がある。これまでも紅花染めに関して、詳細な研究成果が報告されている^{1)~3)}。

紅花染めには紅花の花弁を発酵させ調製した紅花餅が使用される。その紅花餅には、赤色色素のカルタミンと黄色色素のサフラワーイエローが含まれる。紅花染めの一般的な手順は、まず、紅花餅を水に浸し、黄色色素のサフラワーイエローを水に溶出させる。赤色色素のカルタミンは、水に溶出しにくいいため、紅花餅に残留する。次に、赤色色素のカルタミンが残留した紅花を、炭酸ナトリウム等の塩基性試薬を溶かした水溶液に浸し、赤色色素のカルタミンをこの水溶液に溶出させる。その溶出液に繊維を浸けて、クエン酸等の酸性試薬を溶解した水溶液を攪拌しながら弱酸性になるまで少量ずつ加え、赤色色素のカルタミンを繊維に吸着させた後、乾燥させる。

本研究は、繊維に対して色素が化学吸着する現象について、理論的に考察した。まず、植物繊維の綿や動物繊維の絹の化学構造を取りあげ、化学構造に由来する化学的性質を推察した。また、紅花に含まれる赤色色素のカルタミン、黄色色素のサフラワーイエローの化学構造に基づき、両色素の酸解離定数を化学構造が類似する物質から推察し、酸性、中性、塩基性条件下における水に対する色素の溶解性を予測した。更に、繊維や色素の化学構造や化学的性質に基づき、繊維と色素の間で働く化学的相互作用について理論的に考察した。

2. 植物繊維と動物繊維に対する紅花色素の染色機構に関する理論的考察

2.1 植物繊維の綿と動物繊維の絹の化学的性質

植物繊維と動物繊維の一例として、図1に植物繊維の綿の主成分であるセルロースと動物繊維の絹の主成分であるタンパク質の化学構造を示す。植物繊維の綿は、 β -D-グルコースの重合体であるセルロースを主成分としている。セルロースは、環式炭化水素骨格にアルコール性水酸基が結合した物質である。一方、動物繊維の絹は、アミノ基やカルボキシル基を有するアミノ酸同士がペプチド結合したタンパク質で鎖式炭化水素の骨格を有する。アミノ酸には、様々な化学構造を有するものがあり、その化学構造は複雑である。

いずれの繊維も水に溶解しにくく、疎水性の性質が高い。しかしながら、セルロースは親水性のアルコール性水酸基をもち、一方のタンパク質は遊離のアミノ基やカルボキシル基を一部に有し、そのため親水性の性質も併せもつと考えられる。また、遊離のアミノ基やカルボキシル基をもつタンパク質は、水溶液のpH条件によって、アミノ基に水素イオンが付加し正の電荷を生じたり、カルボキシル基の水素イオンが解離し負の電荷も生じ得ることも予想される。

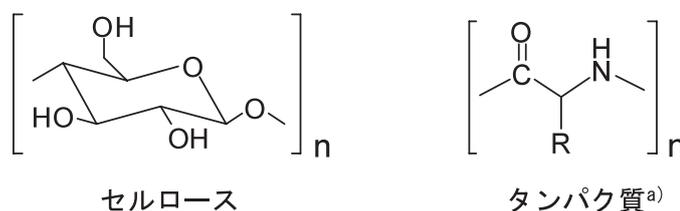


図1 セルロースとタンパク質の化学構造
a) Rは炭素骨格の官能基、タンパク質を構成するアミノ酸の種類により異なる。

2.2 赤色色素のカルタミンと黄色色素のサフラワイエローの化学的性質

紅花の花弁あるいは紅花を発酵させ調製した紅花餅には、赤色色素のカルタミンと黄色色素のサフラワイエロー（サフロール黄）が主に含まれることが知られている。これまでに多くの研究者らが、その化学構造の解明を試みている。天然物であるために、副成分も多く、その分離・精製が難しいため、それらの詳細な化学構造を探るのは困難であった。現在、それらの色素について幾つかの化学構造が提案されている。一例として、図2に赤色色素のカルタミンと黄色色素のサフラワイエローの化学構造を示す⁴⁾。カルタミンは、ベンゼン環、単結合と二重結合が交互に並んだ鎖式あるいは環式の炭素骨格から形成され、サフラワイエローは、ベンゼン環、単結合と二重結合が交互に並んだ鎖式の炭素骨格から形成されている。疎水性の高い炭素骨格のみでは水に対する溶解性は低いが、その骨格にアルコール性水酸基やフェノール性水酸基を有するため、いずれも水への溶解性を示す。しかしながら、カルタミンとサフラワイエローが、酸性～塩基性の水に対して溶解度が異なるのは、その水酸基の配置構造の差異に由来するものと考えられる。カルタミンは、塩基性の水に溶解しやすく、サフラワイエローは、酸性、中性、塩基性の水にも溶解しやすいことが知られている。この性質を、色素の化学構造に基づいて考察する。カルタミンは、アルコール性水酸基を有するが、疎水性の炭素骨格の大きさに対してその数は少なく、アルコール性水酸基のみではカルタミンの水への溶解性は説明しにくい。しかし、カルタミンは、アルコール性水酸基に加え、フェノール性水酸基をもっている。カルタミンの有するフェノール性水酸基の正確な酸解離定数(pKa)は不明であるが、ベンゼン環に水酸基を有するフェノールという物質のpKaは9.86で

あるため、カルタミンの有するフェノール性水酸基の pKa も 9.86 前後であろうと予想される⁵⁾。また、サフラワイエローに比べて、カルタミンの分子量は大きく、疎水性が高いため、カルタミンは酸性、中性の水に溶けにくく、塩基性の水に溶けやすいと考えられる。一方で、サフラワイエローの化学構造をみると、1つのフェノール性水酸基が孤立した構造（フェノールに類似の構造）と2つのフェノール性水酸基が隣り合った構造（カテコールやカテコールジスルホン酸に類似の構造）がある。図3に示す通り、カテコールやカテコールジスルホン酸は、隣接した炭素骨格に2つのフェノール性水酸基を有する。そのため、フェノールのもつ水酸基の pKa に比べて、隣接する2つのフェノール性水酸基の場合、一方のフェノール性水酸基の pKa は小さく、他方の pKa は大きくなる。カテコールは pKa1=9.26 と pKa2=11.75、カテコールジスルホン酸は pKa1=7.69 と pKa2=12.48 であり、フェノール性水酸基に比べて、隣接した炭素骨格に2つのフェノール性水酸基を有するカテコールやカテコールジスルホン酸の pKa1 の値は低い⁵⁾。pKa が低ければ、水酸基から水素イオンが解離しやすく、より低い pH で水に

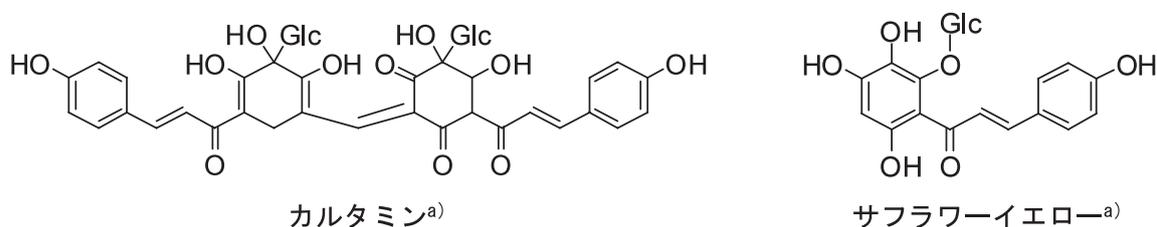


図2 カルタミンとサフラワイエローの化学構造⁴⁾
a) Glc はグルコース骨格の略号。

溶解しやすいことになる。また、カルタミンに比べて、サフラワイエローは分子量が小さく、比較的極性の高い化学構造を有するため、酸性、中性、塩基性の水溶液にも比較的溶けやすい。

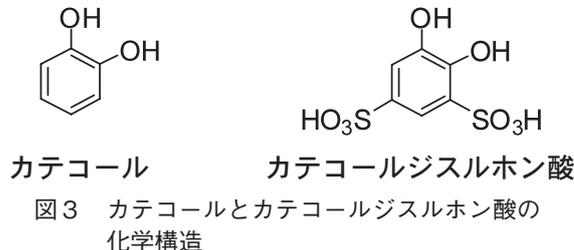


図3 カテコールとカテコールジスルホン酸の化学構造

2.3 植物繊維と動物繊維に対する紅花色素の染色機構に関する理論的考察

植物繊維の綿と動物繊維の絹に対する染着性の差は、繊維や色素の化学構造や化学的性質に由来する。セルロースもタンパク質も炭素骨格を有するため疎水性の性質が高く、繊維と色素の間に疎水性相互作用が働くため、色素が繊維に吸着し染着する。また、セルロースは、アルコール性水酸基を多数有するため、繊維と色素の間に水素結合も働いている。一方で、タンパク質は、セルロースのように多数の水酸基をもたないものの、遊離のアミノ基やカルボキシル基を有する。アミノ基は酸性～中性の条件下では、水素イオンが付加し正の電荷をもつ。カルボキシル基は中性～塩基性条件下では、水素イオンが解離し負の電荷をもつ。このことから、タンパク質は、酸性～塩基性の条件によって、その構造の一部に、正または負の電荷を有することから、それらの繊維の電荷が色素の染着性に無関係とは言い難い。色素について考えると、赤色色素のカルタミンは、前述の通り、pKa が 9.86 前後であろうと予想され、染着の弱酸性条件下では、無電荷の状態となり疎水性が高まることによって、繊維と色素の間における疎水性相互作用により、色素が繊維に吸着すると予想される。また、黄色色素のサフラワイエローは、カルタミンに比べて分子量が小さいこと、あるいは、前述の通り、pKa1 が 7.69 ～ 9.26 程度であると

仮定すれば、カルタミンに比べてサフラワーイエローは、より低い pH 条件でも水に溶けやすいと予想される。しかしながら、サフラワーイエローは、カルタミンに比べて分子量が小さいながらも疎水性骨格を有し、構造の一部に電荷を有することを考えれば、疎水性相互作用やイオン交換により、繊維に吸着され得ると推察される。紅花色素を植物繊維の綿と動物繊維の絹に同様に染めると、いずれも赤く染まるものの、それぞれの色合いは異なることがある。この現象については、現時点ではその吸着機構について言及し難く、今後の課題である。

3. おわりに

本稿では、紅花の染色にかかわる複雑な化学的メカニズムについて考察した。色素と繊維の吸着現象は、疎水性相互作用、親水性相互作用、水素結合やファンデルワールス力等の分子間力、イオン交換反応等の様々な化学的相互作用が複雑に働いている。それらを明確にするためには、カルタミンとサフラワーイエローの化学構造、酸解離定数等の化学的性質等を明らかにし、繊維に吸着した色素の同定や状態の解明も必要である。染色する繊維の種類、染色の pH 条件等を検討し、実験的に検証、考察しなければならない。その結果、紅花色素が植物繊維の綿と動物繊維の絹に染まる差異に関して言及できる。また、色素や繊維の化学構造について、代表的なものを取りあげて考察したが、更に精査、解明する必要がある、本稿では、理論的な一考察に留めた。

謝辞

本研究を進捗するにあたり、紅花の染色についてご教示いただきましたデンマテリアル(株)色材科学研究所 下山裕子氏に心より御礼申し上げます。

文献

- 1) 大津玉子：繊維と工業，**60**, 547 (2004) .
- 2) 大津玉子，飛田満彦：繊維と工業，**63**, 97 (2007) .
- 3) 大津玉子，飛田満彦：繊維と工業，**63**, 185 (2007) .
- 4) 有機合成化学協会編：“カラーケミカル事典”，第1刷，(1988)，(シーエムシー) .
- 5) 日本化学会編：“化学便覧 基礎編Ⅱ”，改訂5版，341, (2004)，(丸善) .

所属：

- 1 吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科（〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町8）
- 2 吉備国際大学 文化財総合研究センター（同上）
- 3 吉備国際大学 大学院 文化財保存修復学研究科（同上）