

天然染料「ウコン」の色素クルクミンの染着性 ～水-エタノール混合溶媒について～

坂 田 佳 子

1. 緒 言

熱帯アジア原産の多年草植物「ウコン」はショウガ科に属し根茎に鮮明な黄橙色を呈する色素成分クルクミンを含む(写真1)。

日本において、旧くは薬用として天平期から利用されていたが、染色用に使用されたのは平安中期頃からと言われている。その鮮明な色の美しさは、紅花染の下染めとして、また防虫効果を期待し綿布を染めた「ウコンもめん」は、貴重な書画や陶器類の保護包布として、また産着にも重用された。近年では、日光堅牢度が低いために染料としての使用は少ないが、カレースパイスとしてはよく知られ、強肝作用を示すことから医薬品としても利用されている^(1, 2)。

クルクミンの構造を図1に示す。ウコンはクルクミン($C_{21}H_{20}O_6$)の他に、誘導体の*p*-hydroxycinnamoyl-feruloyl-methane ($C_{20}H_{18}O_5$) や*p,p'*-dihydroxydicinnamoyl-methane ($C_{19}H_{16}O_4$) などの黄色色素を合わせて約0.3%含有している⁽³⁾。クルクミンは直接染料のような細長構造をもつが、性質は疎水性の分散染料と類似し難溶性である。染色には新根茎を粉末にして煮染する方法もあるが、ベンゼール、エーテルなどの有機溶媒に溶解性を示すため、1価

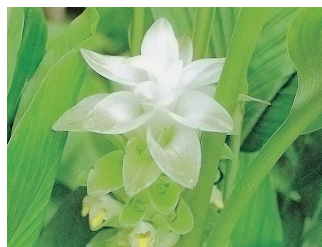


写真1 ウコンの花(上)と根茎(下)
(草木染 染料植物図鑑より)

のアルコールで抽出後、水との混合溶媒で染色する方法が適している。この方法については野口ら⁽⁴⁾がエタノールと水の混合溶媒染色を行い、溶媒比により染着に差があることを報告しているが、その染着メカニズムの詳細は解明されていない。

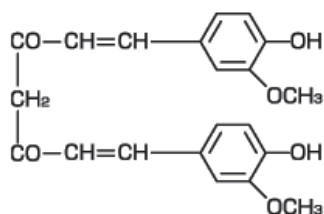


図1 クルクミンの構造式

本研究では、クルクミンの幅広い利用に繋げるため、試薬クルクミンを用いて水-エタノール系染色の溶媒比を変えて絹と綿布の染色を行い、染色布の染料表面濃度並びに染色布から脱着した色素の染着量を求め、クルクミンの染着挙動の検討を行った。

2. 実験

試料：綿金巾(JIS染色堅牢度試験用)…日本規格協会、

絹羽二重(経糸27D 2本撚り、緯糸27D 3本撚り)…(株)色染社

試薬：試薬クルクミン($C_{21}H_{20}O_6$)…(株)東京化成工業、

特級エタノール99.5% (C_2H_5OH)…(株)Kコニシ、

Buffer調製薬品類…(株)林純薬工業

媒染金属：1級硫酸銅($CuSO_4$)、1級硫酸第一鉄($FeSO_4$)、

1級硫酸アルミニウムカリウム($K_2Al_2(SO_4) \cdot 24H_2O$)…(株)竹内薬品

混合溶媒：pH無調整には蒸留水、pH3調製液ではMcIlvaine Bufferを用い、エタノール(ETOH)：水=1:0, 4:1, 3:2, 2:3, 1:4, 0:1 の6種(混合比1)およびETOH：水=1:0, 9:1, 4:1, 7:3, 3:2, 1:1, 2:3, 3:7, 1:4, 1:9, 0:1の11種(混合比2)の溶媒を調製した。

染色方法：ETOHと水の混合溶媒を用いてクルクミン濃度： $5.43 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ と $1.09 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ に調製した染料溶液と一定量の綿・絹布を其々共栓三角フラスコに入れ、恒温染色機で所定時間染色した。染色後、蒸留水で2回水洗し、自然乾燥させた。

天然染料「ウコン」の色素クルクミンの染着性～水-エタノール混合溶媒について～

媒染方法：硫酸銅(0.32g)、硫酸第一鉄(0.35g)、硫酸アルミニウムカリウム(0.6g)を蒸留水300mLに染色布を加え(浴比1:100)室温で60min浸漬した。浸漬後蒸留水で2回水洗し、自然乾燥した。

色素の抽出：綿、絹染色布から各々0.1gを秤量して共栓三角フラスコに入れ、ここに80%ETOHを20mL加え40℃恒温槽で30min振とう後、溶液を採取し再度同様に抽出した液を混合し抽出液とした。

溶解度の測定：所定重量のクルクミンを上記の各混合溶媒20mLに入れ、20℃、24hr恒温槽内で振とう後、上澄み液を採取し分光光度計(日立U-2010)で紫外-可視吸収スペクトル(Abs値)を測定した。

表面濃度の測定：染色試料は分光測色計(日本電色工業SQ-2000)で特定波長の反射率を測定し、クベルカ-ムンク式を用いて染料表面濃度(K/S値)を求めた。

3. 結果と考察

3-1. 混合溶媒染色における綿、絹の染着性

混合比1 (ETOH：水=1:0、4:1、3:2、2:3、1:4、0:1)の6種類の溶媒におけるクルクミンの綿・絹に対する染色結果を図1(a)、(b)に示す。染色条件はいずれもクルクミン濃度： 5.43×10^{-4} mol/L、26℃、浴比=1:100、染色時間は60分である。両者共に、吸収ピーク波長は440nmにあり、やや赤味の黄色を呈するが、綿の場合はETOH：水=2:3のときK/S値(440nm)は最大を示し、その他の溶媒ではK/S値は溶媒比2:3の約1/2となりほとんど差が認められない。一方、絹の場合は綿と同様にETOH：水=2:3のときK/S値(λ 440nm)は最大となるが、綿に比べ400nm付近のK/S値も高いため黄味が強く濃色となることがわかる。また、その他の溶媒ではETOH：水は1:0<4:1<0:1<3:2 \approx 1:4<2:3の順にK/S値は増加を示し、水の比率が増えるに従い染着するも、比率2:3を超えると再び低下し混合比により顕著に差が認められた。このように、クルクミンは疎水性ではあるが綿と絹に染着し、両者ともに溶媒比ETOH：水=2:3のとき最大値を示した。

なお、ETOH：水=1:0のとき絹はほぼ未染着であるが、綿は比較的染着した。

続いて、前述の染色結果において最も染着性が高く得られた溶媒混合比(ETOH：水=2:3)の溶液pHを無調製(pH6.4)とpH3に調製したものをを用いて綿と絹を60分間染色し、染着におよぼす染浴pHの影響について検討した。結果を図2に示す。

図に示すように、綿、絹のいずれも、染浴無調整に比べてpH3調製は吸収ピーク波長(440nm)のK/S値は高く、綿は約2倍、絹は約1.5倍に増加していることがわかる。この差の理由として、クルクミンは分散染料と類似した疎水構造であるが分子内に弱酸性基の水酸基(-OH)を2ケもつため、親水性繊維との結合は主に水素結合とファン・デル・ワールス力の物理的な結合力が中心となる。その際、クルクミンの-OH基は酸性浴では殆ど未解離であるが、中性以上になると解離し始めるため負電荷のオキシドアニオン(-O⁻)に変化すると考えられる。ここで、綿繊維は水中で表面が負電荷を帯びることは既に周知のことであり、クルクミンの負電荷が増えると繊維表面では負電荷同志による反発のため染着が減少する。なお、混合溶媒のpH3調製は無調整に比べると、負電荷による反発が少なくなりクルクミンと繊維中の-OH基との物理的結合が増加することが染着増加に繋

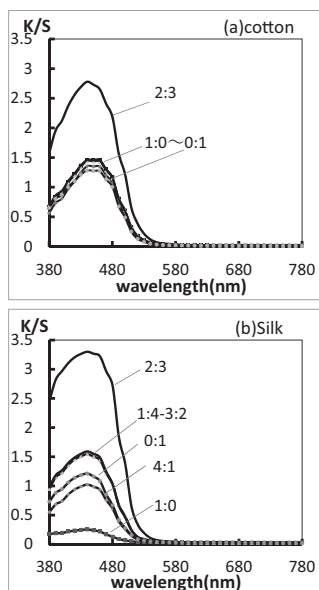


図1. クルクミンの混合溶媒染色におけるK/S- λ 曲線、濃度: 5.43×10^{-4} mol/L, E:W=1:0, 4:1, 1:3, 2:3, 1:4, 0:1, 26 $^{\circ}$ C, 浴比1:100, 60min

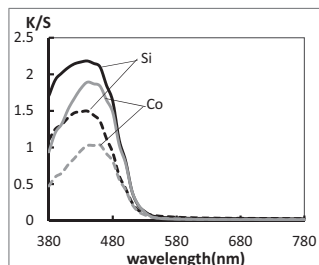


図2. クルクミンの混合溶媒染色(E:W=2:3)におけるK/S- λ 曲線、綿(Co), 絹(Si), 26 $^{\circ}$ C, pH3(実線), 無調製(点線) 浴比1:100, 60min

がったと推測できる。

一方、絹の場合は、無調整において繊維中のカルボキシアニオン(-COO[⊖])が増加すると同時に、クルクミンの-OH基も解離し負電荷(-O[⊖])が増えるために両者に反発が生じるが、酸性側すなわちpH3においては-COOHと-OHはほぼ未解離のため、クルクミンは繊維に近接する数が増加し物理的な吸着が起こり易くなると考えられる。この考察は基本的に水溶媒系における現象にも関わらず、今回の混合溶媒染色においても成立するのは、主に水溶媒中の挙動が支配的に寄与していることを示している。

3-2. クルクミンの染色速度曲線および温度の影響

綿、絹の染色時間変化におけるクルクミンの染着性について検討した。染色条件は、綿・絹

ともに混合溶媒ETOH：水=2:3のpH3調整の溶媒を用いて、15, 30, 60, 90, 120分間染色した。また温度の影響についても3種の温度条件(26, 40, 60℃)を設定して調べた。結果を各染色布のK/S-λ曲線のピーク波長(440nm)において得られたK/S値を元に、図3(a)綿,(b)絹の染色速度曲線に示す。

図3から明らかなように、綿・絹ともに染着曲線は、綿は15分、絹は30分で急激に増加するが、それ以降はほとんど増えず染着量はほぼ飽和に達することを示している。この染着挙動は、クルクミンは難溶にも関わらず分子構造は直接染料のような細長い形をもつため、短時間で繊維表面に吸着し、30分以上染色しても繊維内に浸透吸着しないことを示している。なお、この挙動の温度変化の影響も確認するため40、60℃の染色速度曲線を求めたところ、染着曲線の波形は26℃と同様の曲線を示した。クルクミンは難溶性で繊維内部まで浸透が難しいため繊維表面における吸着が中心となるのは言うまでもなく、綿や絹と

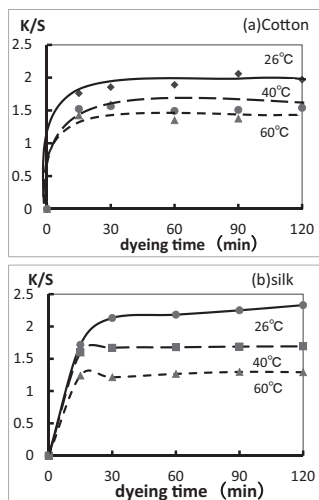


図3. クルクミンの混合溶媒染色における染色速度曲線 (E: W=2:3, pH3), 染色時間:15, 30, 60, 90, 120min, 26℃(●), 40℃(■), 60℃(▲), 浴比1:100

の染着は水素結合やファン・デル・ワールス結合といった物理的結合力が支配していることを示唆している。

また、図3において、綿・絹ともに温度が低いほど、すなわち60<40<26℃の順に染着性が高くなった。これは、通常の親水性繊維の染色における加温により非晶部分が膨潤し染着が増加する挙動とは異なることがわかる。

今回の結果は、クルクミンの吸着平衡を表したのもので、K/S値は測定時間による平衡値と見做すことができる。つまり平衡曲線と見ると、理論上は温度が高くなるとエントロピー項が効いてくるため染着量は温度が高くなると減少するので、加温により低下したのはこの現象を捉えていると考えられる。染色速度では、温度が高くなると速くなるが、その現象は本実験の測定時間よりも短時間で起こっており、今回のデータでは観察できなかった。

3-3. 混合溶媒染色布のエタノール抽出によるクルクミンの染着量

3-1で述べた綿・絹に対する染色布の測色結果から、混合溶媒比はETOH：水=2:3において高い染着性が得られることが示された。そこで、更に詳細なデータを得ることを目的に混合比2 (ETOH：水=1:0, 9:1, 4:1, 7:3, 3:2, 1:1, 2:3, 3:7, 1:4, 1:9, 0:1)を設定し染色を行った。図4は、綿および絹をクルクミン濃度 1.09×10^{-5}

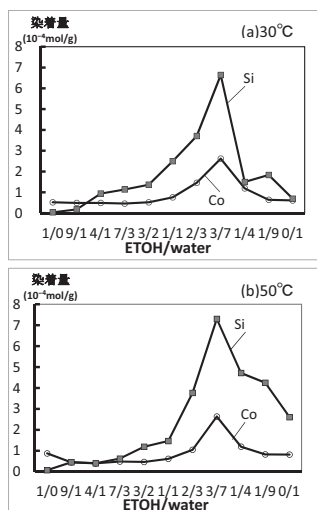


図4. クルクミンの混合溶媒染色における染着量(混合比2, pH3), 綿:(Co, ○), 絹:(Si, ■), 30℃:(a), 50℃:(b), 60min, 浴比:1:200

表1. クルクミン混合溶媒(混合比2)溶液の吸光度と飽和溶解度, 30℃, 24hr

	Abs (λ430nm)	飽和溶解度 (mol/L)
E:W=1:0	0.589	4.28×10^{-4}
E:W=9:1	1.204	4.36×10^{-4}
E:W=4:1	0.901	3.26×10^{-4}
E:W=7:3	0.436	1.58×10^{-4}
E:W=3:2	0.266	9.66×10^{-5}
E:W=1:1	0.091	3.30×10^{-5}
E:W=2:3	0.832	1.51×10^{-5}
E:W=3:7	0.058	2.11×10^{-6}
E:W=1:4	0.181	4.28×10^{-7}
E:W=1:9	0.305	1.10×10^{-7}
E:W=0:1	0.101	3.60×10^{-8}

天然染料「ウコン」の色素クルクミンの染着性～水-エタノール混合溶媒について～
 $^{-4}$ mol/Lで60分染色し、染色布から所定量を裁断後80%エタノールを用いて色素を2回抽出して得られたクルクミンの各混合比の染着量(mol/g)を示す。図4(a)は30℃、(b)は50℃の結果である。

図4に示すように、綿、絹ともにグラフの波形は類似しているが、両温度とも綿は絹に比べ染着量は1/2以下である。また、両者とも水比率が増加するに従い染着量が増加し溶媒比ETOH：水=3:7の比率において染着量が最大となり、水比率がそれ以上増えると低下することがわかる。

温度について見ると、綿は30℃に比べ50℃はETOH：水=1:0の染着量が若干高くなるものの、最大染着量はほぼ同じで温度による影響はほとんどないが、絹は溶媒比3:7では50℃の方がやや高く、水比率の3:7以上においても30℃よりも染着は増えており、綿に比べ絹の方が僅かに温度の影響を受けることが伺える。これは、図3の温度変化の影響で述べた加温により綿、絹ともに染着量が低下したと矛盾するように見えるが、それは溶媒比2:3における結果であり、溶媒比が異なることにより温度の影響も多少変化したものと考えられる。しかし、図4の溶媒比3:7において30℃と50℃の染着量の差は目立つものではなく、綿、絹ともに低温の30℃でほぼ良好な染着が得られることを示している。

ここで、染着性に影響を与える要因としてクルクミンの溶解度について検討した。溶解度は染色に用いた混合比2の混合溶媒に一定量のクルクミンを溶かし、30℃で24hr振とう後、吸引濾過した溶液の吸収スペクトルの吸光度(λ_{\max} 430nm)から算出した。得られた飽和溶解度を表1に示す。表から明らかのように、水比率が増えるに従い溶解度は低下しており、染着性が最大となった溶媒比ETOH：水=3:7の溶解度は、11種の混合比の中でも低い値であることを確認した。

3-4. 混合溶媒におけるクルクミンの染着メカニズム

混合溶媒染色系における混合比ETOH：水=3:7の染着性が高くなる理由について以下のように考察した。すなわち、クルクミンは分子構造からも明らかのように、水に難溶でアルコール類に易溶である。本実験において染着性に差が

表れた原因としては、まず溶媒への色素の溶解性が考えられるが、表1に示したように飽和溶解度からは水混合比が高くなるに従い溶解度は低下し、混合比3:7の染着増加は溶解度の影響ではないことが示された。

これらの結果を元に、混合溶媒中のクルクミンの染着メカニズムを図5の ETOH-水系の色素染着モデルに示した。図5 [I]が ETOH-水の混合溶媒中のクルクミンの状態、図5 [II]は溶媒中に綿または絹布が入った状態を表す。図 [I]の状態においてクルクミンは合性のよいエタノールと疎水性結合し、そこに水が加わることで周囲を水分子が囲む疎水性水和状態を形成している。このとき水分子は、内部の疎水性部分が大きいとエネルギー的に不安定となる。従って、水分子は安定な状態をつくるため、図 [II]のように疎水性結合の色素と水和を形成し、浴中の繊維に色素を吸着させて系の安定な状態を保持しようとする⁽⁵⁾。本実験の結果から、混合溶媒における色素の最も安定な状態が得られるエタノールと水の混合比が3:7であると考えられる。

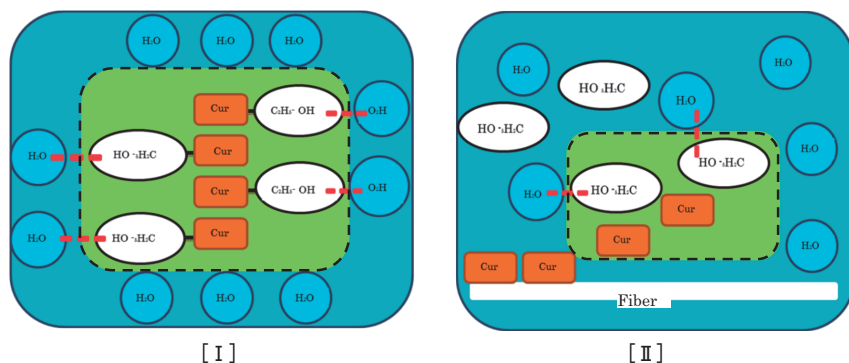


図5. クルクミンの混合溶媒染色における染着モデル, ETOH/水系: (I), Fiber / ETOH/水系: (II)クルクミン: (Cru), 水: (H₂O), エタノール: (C₂H₅),

3-5. 金属後媒染による染着性

金属媒染は染色布の堅牢度の向上や色調を変化させる方法として利用される。本実験のクルクミン構造は、2つのベンゼン環の-OH基とオルト位の-OCH₃の間に金属がキレートする可能性を考え、染色後にアルミ (Al)、銅 (Cu)、鉄 (Fe) の

3種の金属溶液を用いて媒染を行った。結果を図6に示す。

図6(a)から明らかなように、綿は無媒染のK/S値(440nm)に比べCu媒染布は若干ピーク波長が長波長側に傾くもののK/S値は約2倍増加し、Fe染色布はCuには劣るが無媒染に比べてK/S値は約30%ほど増加すると同時に、480nm以上の長波長側吸収も僅かに増加した。しかし、Al媒染布は無媒染とほとんど変化がなかった。

続いて、図6(b)の絹の場合、Al媒染布は綿同様に無媒染と変わらないが、Cu媒染布のK/S値(440nm)は増大し、ピーク波形はブロードでやや赤味を呈するが、無媒染に比べ8倍以上増加した。Fe媒染布は無媒染に比べ6倍以上増加し、長波長側の吸収も若干増えている。総じて絹は綿に比べると吸収ピーク波長のK/S値はCuでは約4倍、Feでは6倍ほど高くなった。

このように、3種の金属の中、Alは色調変化では錯体を形成しにくいと考えられるが、その理由は定かでなく今後の検討に委ねたい。しかし、CuとFeは明らかに錯体を形成していることが認められ、Cuの色目は若干赤味帯びるがFeと同様に深色効果が高いことがわかった。クルクミンは媒染により、色相変化は小さいものの染料表面濃度が増加し金属と錯体を形成することが示され、錯体形成は金属が結合しやすい絹において効果が高いことも明らかになった。なお、これらの各金属媒染布のカーボンアーク灯照射の日光堅牢度試験を行ったところ、綿、絹ともに、3種の金属(Al,Cu,Fe)はいずれも20時間照射により色調が変退色を示したが、銅媒染のみは比較的退色が小さく、綿よりも絹の堅牢度が優れていた。

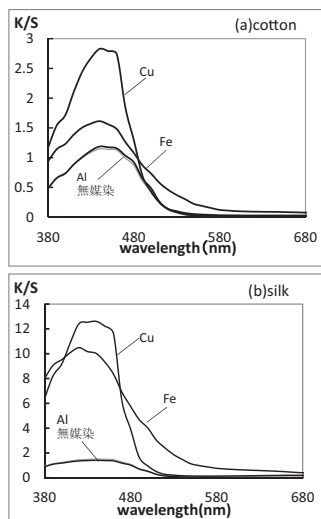


図6. クルクミン染色—金属媒染布のK/S- λ 曲線(E:W=3:7, pH3), 後媒染アルミ:(Al), 銅:(Cu), 鉄:(Fe), 60min, 浴比1:100

4. 結 語

「ウコン」の色素クルクミンは布を鮮明な黄橙色に染めるが、水に難溶のため水とアルコールの混合溶媒を用いた染色が適している。本研究では、野口らの文献⁽⁴⁾を参考に、エタノールと水の混合溶媒を用いて綿と絹を染色し、各染色布の染料表面濃度(K/S値)と染色布から脱着した色素の染着量を求めて、クルクミンの染着挙動並びに混合溶媒中の染着メカニズムの検討を行った。

その結果、6種の混合比1の染色では、ETOH：水=2:3において最大K/S値が得られた。そしてETOH：水=2:3における温度の影響については、綿、絹ともに温度が低くなるに従い染着量は増加した。また、染浴pHの影響では、染着量は染浴無調製に比べpH3調製の方は約2倍に増加した。これは、綿繊維の染着座席は水酸基(-OH)のみであるのに対し、絹の場合は両性官能基であるアミノ基(-NH₂)とカルボキシル基(-COOH)が浴pHにより正または負の電荷に変わるため、溶媒中の水の染浴pHの影響を受けたことによるものである。

続いて、ETOH：水=2:3の染着速度曲線を求めたところ、染色15~30分までは急激に増加するが、それ以降染着量はほとんど変わらなかった。この傾向は温度と液性を変化させても同様であった為、クルクミンは本条件において染色初期の段階で繊維表面に物理的に吸着し、ほぼ平衡状態に達することが明らかになった。

ETOH：水の混合比1ではETOH：水=2:3のK/S値が最大となったが、さらに詳細な混合比2については、ETOH：水=3:7の混合比が最も高くなった。このように特定混合比の染着性が高くなるのは、混合溶媒の色素の染着には系の疎水性水和のバランス状態が関係しており、クルクミンは、ETOH：水=3:7の混合比において色素が繊維に吸着しやすい最も安定な水和状態を示すと考えられ、その染着メカニズムのモデルを提案した。

最後に、絹・綿の金属後媒染では、Al<Fe<Cuの順に表面濃度は増加し、アルミ媒染は無媒染と比べほとんど差がなかったが、鉄と銅は無媒染に比べてK/S値が大きく増加し錯体形成が認められた。中でも銅媒染では多少赤味帯びるが

天然染料「ウコン」の色素クルクミンの染着性～水-エタノール混合溶媒について～
染料表面濃度が大きく増加し、日光堅牢度試験の判定では変退色は最も小さく、
とくに綿よりも絹は堅牢であることを確認した。

文 献

- (1) 「草木染 染料植物図鑑」山崎青樹, 美術出版社, pp.36～37 (1985)
- (2) 「日本草木染譜」山崎 斌, (株)繊維と生活社, pp.61～62 (1986)
- (3) 「薬用植物大事典」刈米 達夫・木村 康一監修, (株)廣川書店(1985)
- (4) 「福岡女子短大紀要」野口雅子・田北智瑞子, No.21, pp.23～31 (1981)
- (5) 『「染色」って何?』繊維応用技術研究会編 繊維社, pp.42～50 (2012)

〈キーワード〉

クルクミン、水/エタノール混合溶媒、染着メカニズム