

2-3 機器共同利用センターコロキウム 「藍染のいろいろな方法とその科学」 報告

科学機器共同利用センター

センター職員 安積典子

1月10日(水)午後2時より、平成18年度科学機器共同利用センターセンターコロキウムが例年通り開催された。このコロキウムは、学内の教官が他分野の教官、学生を対象に自分の研究活動を分かりやすく講演するもので、教養を高め、相互理解を深めることが目的である。本年度は教養学科自然研究講座任田康夫教授を講師に迎えた。任田教授は専門の有機合成化学とともに、藍の生葉染めなどの草木染めを地域連携教育(大阪教育大学キッズベンチャー等)、社会教育(創業支援セミナーへの出店等)の現場に生かす取組を長年続けておられる。藍の栽培から実習法の検討、商品開発、さらに色調に関する研究までご自身で手がけられる教育大学ならではのユニークで幅広いご活動の中から、今回は特にその化学的な側面について、去年度と同じA-303視聴覚教室で色彩豊かな画像を見せて頂きながらわかりやすく説明して頂いた。講演終了後、教員、学部生、大学院生から多くの質問があり、たいへん活発な講演会となった。

〈コロキウム講演要旨〉

「藍の生葉染め」で染め出すことが出来る様々な色とその原因

自然研究講座

とうだ
任田康夫

要約 「藍の生葉叩き染め」で木綿やナイロン、ポリエステル布を赤、紫、紺、青色、水色、および納戸色に染める方法について述べる。この染めは、簡単に実施できる優れた教育教材であるが、学校教育の現場でほとんど普及していない。この教材の利点と欠点について考察する。また、この染めで生じる様々な色の原因について、分光光度計を用いた考察を行った結果について述べる。

1. 理科教育教材としての「藍の生葉叩き染め」

「藍の生葉叩き染め」は、よく知られた優れた理科教育教材¹⁾であるが、残念ながら学校教育の現場でほとんど普及していない。まず、この教材が以下に優れたものであるか説明する。次に何故、学校教育現場で普及していないのか考察する。

色が変化する現象は、生徒、児童の興味を強く惹き付け、何故、そのような変化が起こるのかについて、比較的長い間、子供の中に未解決の疑問として保たれる。「藍の生葉叩き染め」では、最初に黄緑色の藍の葉の汁が、10分ほどで青緑色に変化し、その布を洗濯すると、葉の形が葉脈模様までを残して、紺色から紫色、赤色までの様々な色に意図的に制御して染めることができるようになった。このような染色の色の原因物質について、科学的な解答が得られたので併せて、ここに報告する。一方、どうしてこのような色に染まるのかを分子レベルで理解できない人にとっても、叩き染めの色が様々に変化する現象について、「面白く、美しい」と感じることに変わりない。そのような感じをもたらすものは、「良い理科教材」の必要な条件を備えていると言えよう。

「藍の生葉叩き染め」に必要な材料として、生徒一人当たり、藍の葉を数枚と、木綿あるいはナイロン、ポリエステルの布が「20cmx20cm (一枚の葉当りでは10cmx5cm)」ほどあれば実施できる。布は、古くなったワイシャツやシャツなどで充分である。葉を一枚叩き染めするのに約5分、数枚の叩き染めをした布の洗濯に10分ほどで、実施できる。染め上がりは、生徒の巧緻性や藍の葉の刈り取った時期(7月~11月・葉の枯れるまで)により様々である。一枚だけの藍の葉を、叩き染めたものでも十分に美しく、染めた者に感動を与える。さらに、一枚の布に2枚から数枚の藍の葉を、自分でデザインを工夫すると、様々な美しい模様を染め出すことも出来る。写真1にその一例を示す。

染めた布の利用法としては、布の余白部分に染めた日付と染めた本人の名前を書いて適当な大きさに切り取り、ラミネート加工すれば、記念の葉として長く保存することができる。

これらのことより、生徒・児童は、蓼藍という個性の強い植物の能力のすばらしさを実感することができる。おそらく、多くの子供たちは、この体験を通して、植物や生物の隠れた能力のすばらしさに気付くものと、著者は期待している。



写真1 木綿のハンカチに叩き染めをした例

「藍の生葉叩き染め」が、学校教育現場で普及しにくい最大の原因は、藍の生葉が入手しにくいこと、および、藍の栽培方法を知らないことであろう。幸い、藍の種は、インターネットで検索すると、多くのサイトで送料のみで配布していることがわかる。筆者も、返信用封筒に切手さえ貼っていただければ喜んで種を提供する。栽培方法もネット上に詳しく書いてあるが、いたって簡単で、4月初旬に種まきし、適当に間引き、移植をしてやり、水を十分に与えることさえしていれば、夏には枝をたくさん茂らせてくれる。地植えが良いが、朝顔より少し大きめの植木鉢やプランターで簡単に育てることができる。

二番目の困難は、指導する先生方が「藍の生葉叩き染め」をしたことがないことに由来する。その方法は、慣れると簡単ではあるが、始めて行おうとしている人にとっては簡単とは思えない。初心者でも出来る詳しい方法を「化学と教育」に報告したので参考にして頂けたら幸いである。²⁾ 教員の方々が、この染め方の面白さを体験して頂かない限り、教材として広がらない。是非、お試し下さい。

三番目の困難は、この染めを実施したときの騒音と怪我の問題である。この染めは、布の上に置いた藍の葉を金槌で軽く叩いて、葉に含まれている汁を布に滲みこませるものであるが、十人程が一斉にトントンとたたき出すとかなりの騒音になる。正規の授業時間中に行う

ことは不可能である。放課後のクラブ活動か、夏休み中の特別授業としてなら実施可能であろう。また、小学生低学年では金槌で自分の手を叩いてしまう恐れがある。指導者がこれらの注意点を考慮さえすれば、「藍の生葉叩き染め」は小学生高学年から大人までが楽しめる優れた教材である。

2 江戸時代に使われていた藍染による様々な色の叩き染めによる再現

日本では古くから、蓼藍を用いた藍染めがなされてきた。「紺屋の白袴」という言葉の通り、藍染めは、江戸時代でも比較的高価なものではあったが、広く庶民に親しまれた色であった。そして、紺屋が染める藍には、様々な名前がつけられていた。代表的な色の名前として、「瓶覗き」や「覗き色」は、いわゆる水色である。「縹色（あるいは花田色）」は、最も鮮やかな青色である。通常の藍染は「紺色」であるが、濁って濃く染まった色を「納戸色」と言った。黒ずんだものは「鉄納戸」、赤味がかかったものは「藤納戸」と呼ばれた。一方、「浅葱色」は、緑色を帯びた薄い青色を指した。また、極薄い紺色は「藍白」と呼ばれている。これらの色の名前は、人工合成されたインジゴが使われだして以来、「紺色」以外は死語となっているが、昔の人が限られた制約の中で日常生活に様々な色を求め、楽しんでいたことを伺わせる。筆者は、「藍の生葉叩き染め」を色々な条件下で試しているうちに、これらの色に相当する色合いに染めることが出来るのを見出したので以下に紹介する。

紺色の叩き染め： 8月の生育盛りの藍の葉を使い、ウール、木綿、麻、絹、ビスコースレーヨンなどに染め、一日後に石鹼を用いて葉緑素など余分の成分を洗濯により除去すると、濃い紺色に染まる。通常の建て染めによる紺色とほぼ同じである。（写真1）

縹色の叩き染め： 8月の生育盛りの藍の葉を使い、ポリエステル布（PET布）に叩き染めを行い、一日後に食器洗い用中性洗剤で洗濯すると、薄黒い紺色に染まる。これは決して濃い紺色とは言えない色で、筆者はこのような色を「藍白」といったものと推測している。この布を乾かした後、120℃（アイロンの「中」が概ねこの温度となる。）のアイロンを当てると、冴えない「藍白」が、一瞬に「縹色」に変色する。このような現象をサーモクロミズムというが、筆者が試した繊維で、ポリエステル以外でこのような現象は観察できなかった。写真2に、左半分がアイロン処理前のくすんだ紺色、所謂、藍白の叩き染め、右半分がアイロン処理後の縹色に変色した例を示す。

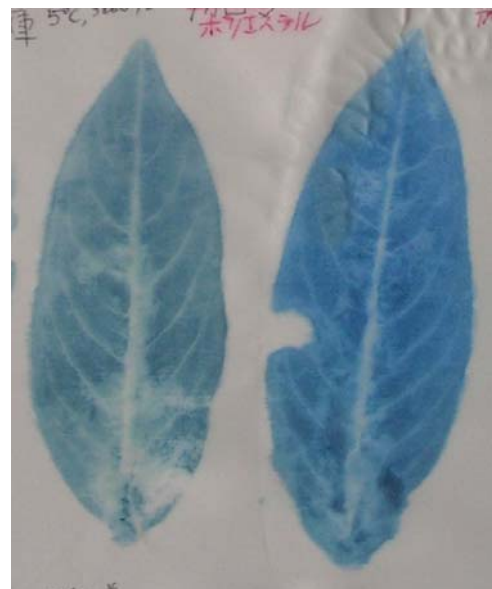


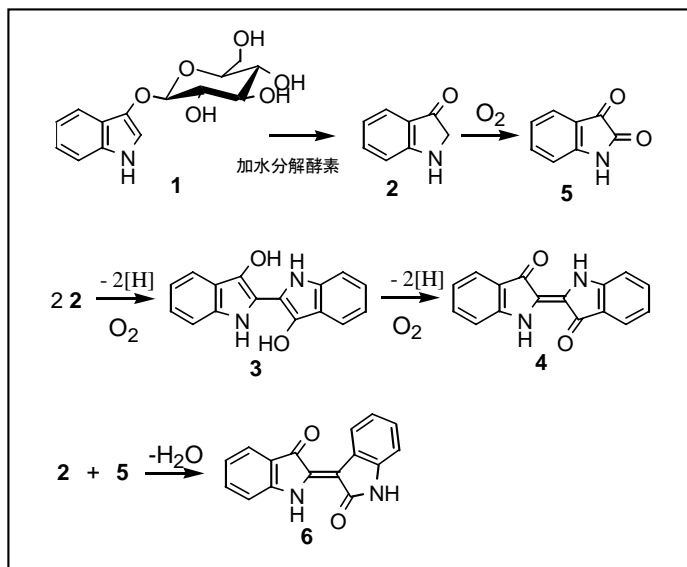
写真2 ポリエステル布に染められた藍白（左）と縹色（右）の藍の葉

覗き色の叩き染め： 10月から11月にかけて藍に花穂が出る。この花時で、藍の葉が

枯れるまでのあいだの葉を用いて、絹布あるいはナイロン布（6-ナイロン）に叩き染めを行い、叩いてから10～15分後に洗濯をすると、紺色ではなく、美しい水色に染まる。写真3の右側にこのようにして染めた覗き色の絹布を、中央に9月に染めた紺色の絹布を示す。また、左側は後述する浅葱色に染まった絹布である。

ナイロン布の場合は、洗濯直後は美しい水色であるが、このまま乾かし、室温で数日放置すると次第に赤味を帯びてくる。絹布の場合はこのような変化は見られない。この現象は、石鹼で洗濯した後からも、インジルビンと呼ばれる赤色色素がゆっくりと形成されるためであると考えられる。ナイロン布を水色のままに保つには、叩き染めを行った後、5～10分後に90℃の熱湯の中に10分ほど漬ける、もしくは、50%アルコール水溶液に5分ほど漬けると、赤い色素の生成をほとんど抑えることができる。これらの処理は、ナイロン布上に残っているインジカン加水分解酵素の分解という意味合いをもつと考えている。

また、そのような水色の布を2日間、水の中に漬けておいた後、乾かしても赤く着色しない。これは、赤色色素インジルビンが、系中で生成するインドキシルとイサチンの脱水縮合で形成されるため、水中ではこの脱水反応が阻害され、インジルビン生成が抑えられたものと考えられる。参考のため、藍の葉にある色素前駆体のインジカン（1）からインジゴおよびインジルビンが形成される、提案されている反応経路をスキーム1に示す。³⁾



スキーム1 藍の葉中のインジカンからインジゴおよびインジルビンが形成される反応機構

- 1 : インジカン（無色、水溶性）
- 2 : インドキシル（無色、難溶性）
- 3 : インドキシル二量体（難溶性）
- 4 : インジゴ（難溶性青色色素）
- 5 : イサチン（薄い橙色、難溶性）
- 6 : インジルビン（赤色色素、難溶性）

ウールは8月の藍の葉を使うと上記の布よりも遥かに濃く紺色に染まるが、不思議なことに、花穂が出た後の藍の葉でウールを染めると、ほとんどかすれて染まらない。この原因については分かっていない。

浅葱色の叩き染め： 花時の藍の葉を用い、絹布に叩き染めを施したあと、藍の葉を絹布に貼り付けたまま、3日ほど室温で放置する。その後、石鹼で十分に洗濯すると、緑がかった水色「浅葱色」に染まる。また、ポリエステル布に叩き染めをして、洗濯せずに120℃の

アイロンを掛けると、やはり洗濯しても除けない緑色が布に残る。(写真3、右端)

納戸色の叩き染め： 8月の育ち盛りの藍の葉をナイロン布に叩き染めをした後、布から藍の葉を離さずに、2日間、50cmほどの暑さの重い本で重石をして室温放置しておく。その後、石鹼で布を洗濯すると、黒ずんだ紫色に濃く染まる。(写真4、右端)

その他、日本古来の色の名前に対応しないが、叩き染めで染め出すことができる色について説明する。

紫色の叩き染め： ナイロン布に藍の葉を叩き染めし、葉が布の大部分と濡れた状態で接触させて(貼り付けて)室温で放置する。この時には特別圧力を架けない。1日後、石鹼で洗濯すると紫色に濃く染まる。上記の「納戸色」ほど濁った色にはならない。

赤色の叩き染め： ナイロン布に藍の葉を叩き染めし、直ちに布から葉を剥がす。この状態で1日、約30度の室温下に放置し、洗濯すると赤色に染まる。写真4に水色、赤色、紫色、および納戸色に染まったナイロン布を示す。(写真4、左から2番目)



写真3 絹布に藍の生葉叩き染めをした例。緋色(左)、覗き色(中央)、および浅葱色(右)

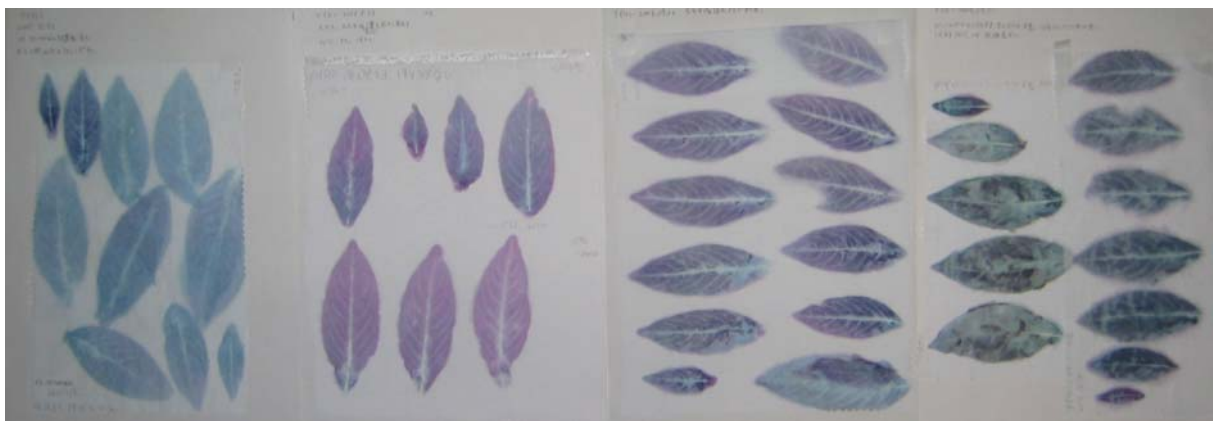


写真4 ナイロンタフタに藍の生葉叩き染めをした例。

左から、水色、赤色、紫色、および納戸色。

3 分光光度計を用いた「藍の生葉叩き染め」と「建て染め」の色の比較

「藍の生葉叩き染め」で様々な色を出すことに成功したが、何故、これほどの色合いの違いが生じるのか疑問に感じた。そこで二重光束分光光度計を用いて、参照光側に白布を、測定光側に染色した布を入れて測定したところ、ナイロンタフタおよびポリエステルタフタの布では、布に付いている色素の吸収スペクトルを観察できることが判明した。また、和光純薬の特級インジゴを標品に用いて、これらの布に建て染めおよび捺染を行い、叩き染めの布との吸収の比較を行い、インジゴによる吸収の帰属を行った。

3-1 ポリエステル布上の叩き染め

写真2に示した叩き染めの薄黒い紺色（藍白）染色布および鮮やかな靛色染色布の吸収スペクトルを測定した。結果を図1および2に示す。いずれの布の吸収も一つの大きな吸収極大をそれぞれ、660 nm および 613 nm に持ち、単一の色素からの吸収に由来すると考えられる。アイロン処理の前後での色の変化は、この吸収位置の変化に対応していることが判明した。「これらの吸収の原因となっている物質は、インジゴの他に何か存在するのだろうか？」という疑問が出てきた。

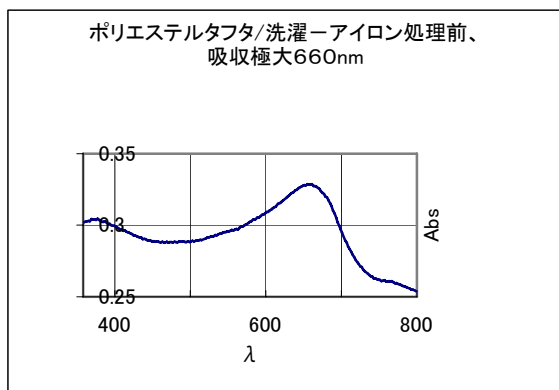


図1 ポリエステルに叩き染めをした布の吸収スペクトル

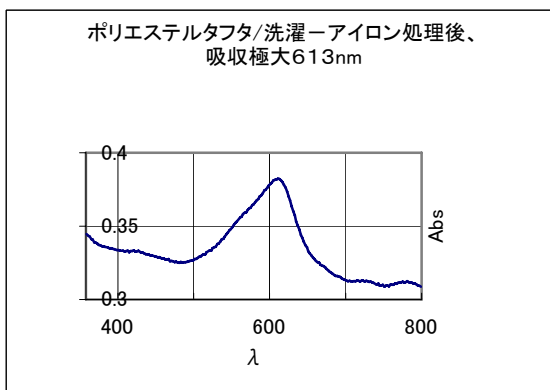


図2 図1の布をアイロン処理した後の吸収スペクトル

そこで比較のため、純粋なインジゴ（和光純薬特級）を用いてポリエステル建て染めした布（写真5左側）およびその布を 120°Cのアイロン処理した布（写真5右側）を用意して、それらの吸収スペクトルを測定した。この写真から分かるように、ポリエステルに建て染めした布は、目で見るとほとんど染まっていないように見えるが、その吸収スペクトルには、幅広い吸収が吸収極大 650 nm 付近に観測され、また、比較的鋭く弱い吸収が 680 nm に観測された。（図3）さらに、この布に、生葉染め染めのとときと同様のアイロン処理を行うと、顕著に青色に発色した。この時の吸収極大は 609 nm に観測された。（図4）

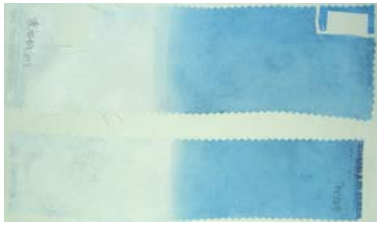


写真5 ポリエステル建て染め布

左側： アイロン処理なし。藍白。

右側： アイロン処理あり。縹色。

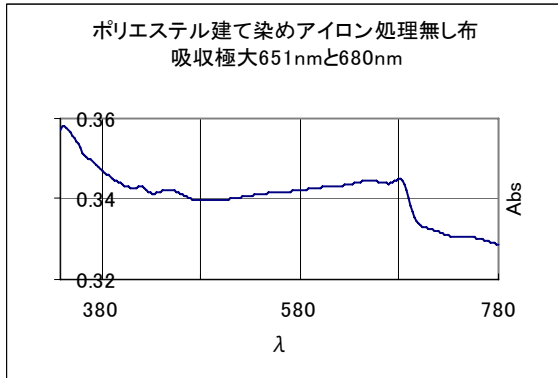


図3 ポリエステル建て染め布（藍白）
の吸収スペクトル

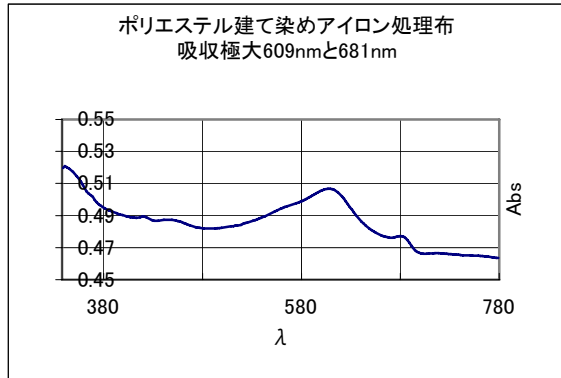


図4 ポリエステル建て染め布（縹色）
の吸収スペクトル



写真6 ポリエステル-インジゴ捺染布

左側、アイロン処理なし。右側アイロン処理あり。

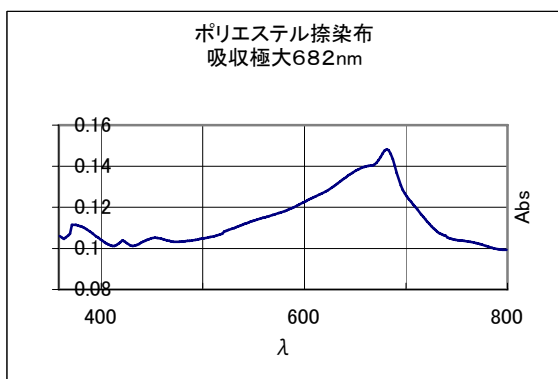


図5 ポリエステル捺染布の吸収スペクトル

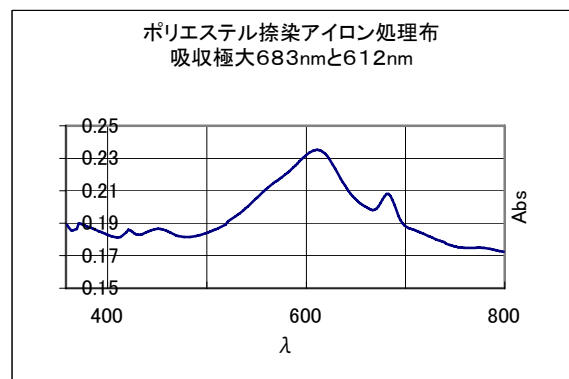


図6 ポリエステル捺染布をアイロン処理
した後の布の吸収スペクトル

また、合成インジゴ粉末をポリエステル布に十分に擦り付けた後、余分のインジゴを落とすため、その布を食器洗い用中性洗剤で洗浄した布を調整した。この布の左半分をそのままに、右半部分を 120℃アイロン処理した捺染布の写真を写真 6 に示す。この布の左右の部分の吸収スペクトルを図 5 および図 6 に示す。

バルクのインジゴの分解点は 390℃であり、繊維上のインジゴも 120℃では分解しないと考えられる。このこと、および、これらの吸収スペクトルの測定結果から、次のようなインジゴの吸収スペクトルおよび色に関する結論が導き出された。

インジゴは、分子の集合状態で可視光線の吸収極大が三段階に変化する。インジゴが充分に多くあり、コロイド状態というよりはバルク状態で存在するときは、682 nm に吸収極大をもつ。このときは、赤味がかつた紺色を呈する。インジゴを捺染でポリエステル布に染めたときの強い吸収がこれに相当する。

インジゴが、上記ほど濃密でなく、コロイド状態で繊維上、あるいは粉末状態で存在する時、660 nm 付近に幅広い吸収極大を示す。この状態のインジゴの色が紺色である。ポリエステル布上にこの状態にあるインジゴは、石鹼洗いで落とすことができる。これが、ポリエステル布にインジゴを建て染めすることが出来ないと言われている理由の一つである。一方、木綿、絹、ナイロンなどの繊維上では、この状態でも石鹼洗いで落ちないほどしっかりと吸着している。この状態でまばらにインジゴのコロイド粒子が繊維上に分散しているのが、藍白の状態である。

インジゴが溶解している時の吸収スペクトルは 605 nm に吸収極大を持つと報告されている。写真 2～写真 4 までの加熱処理したインジゴは、約 610 nm に吸収極大を持つので、コロイド状態というよりは、さらに分散して溶液中に近い状態で存在していると考えられる。このような状態のインジゴが繊維上に存在する時、「縹色」に発色する。ポリエステル布に建て染めした「藍白」の布を 120℃のアイロン加熱をすると、インジゴコロイドが昇華して、さらに細かく分散し、インジゴの表面積が増えるため、①ほとんど白く見える「藍白」の布が、濃く鮮やかな「縹色」に変化する。②縹色に染まったポリエステル布は、布と細かいインジゴ粒子が多く表面で接しているため、石鹼で洗濯しても落ちない、と説明できる。インジゴの昇華点は約 300℃とされているが、これはバルクの状態のインジゴの昇華点であり、660 nm 付近に幅広い吸収極大を示すコロイド状態では、表面積が大きくなるため、より昇華しやすくなったため、120℃付近で昇華が起これると考えられる。

しかし、バルクのインジゴと考えられる 680 nm のインジゴの吸収も 120℃の加熱処理により 610 nm の成分に変化している。ポリエステル上のインジゴのこのようなサーモクロミズムは、特許文献に数多く報告されているが、科学として考察されている例はほとんどない。

一方、ポリエステル以外の繊維、例えば木綿、麻、絹、ウールなどでは紺色に染まった布を 120℃付近のアイロン加熱処理をしても、全く変色しなかった。これらの繊維上では、インジゴコロイドが昇華しにくいとためと考えられるが、何故、昇華しにくいのか、著者には理解できていない。

3-2 ナイロン染色布の吸収スペクトル測定

標品として、ナイロンタフタ布に建て染めを行った。その結果、660 nm に吸収極大が観測さ

れた。このナイロン布を石鹼洗いしても色落ちしないが、コロイド状態のインジゴ粒子による発色と考えられる。一方、ナイロンに藍の生葉叩き染めを行い、その後、水中に2日間放置し、赤色色素インジルビンの生成を抑えた布（写真4、左端の布）は、水色（覗き色）に染まっていて、その吸収極大は628 nmであった。（図7）これは、溶液中に近い状態のインジゴ（吸収極大610 nm）が主に、紺色を呈するコロイド状態のインジゴ（吸収極大660 nm）が少量混合した状態で染まっているものと考えられる。

また、ナイロン布で赤色に染まった叩き染め（写真4、左から2番目の布）の吸収スペクトルは、図8に示すように吸収極大が544 nmに観測された。報告されたインジルビンの吸収極大は538 nmであるので、⁴⁾ この布にある色素は、ほとんどがインジルビンで、インジゴはほとんどないことが判明した。

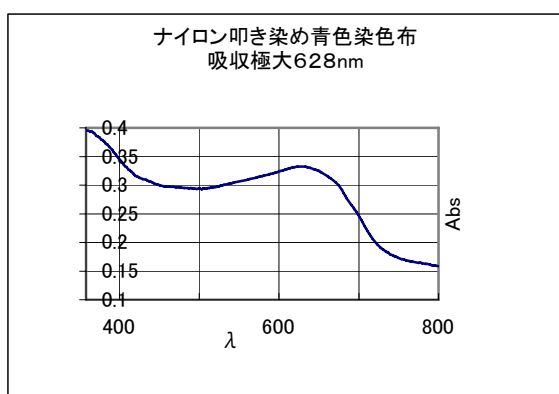


図7 ナイロン叩き染め青色布の吸収スペクトル

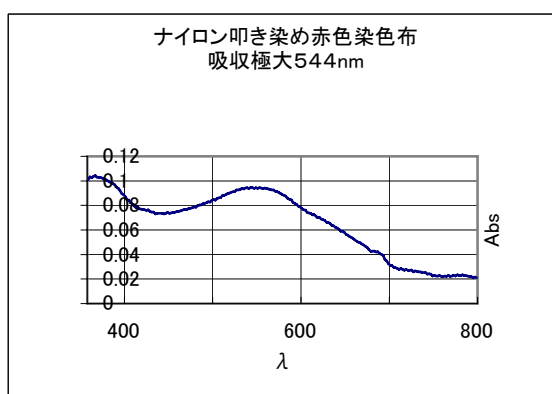


図8 ナイロン叩き染め赤色布の吸収スペクトル

3-3 叩き染め布及びインジゴ建て染め布の吸収スペクトル測定からの結論

「藍の生葉叩き染め」で水色、青色、紺色、紫色および赤色に染色することが出来た。このように様々な色に染色できるのは、藍の葉に様々な色素（あるいはその前駆体）が存在するためと考えられるが、これらの色の原因は、インジゴとその異性体であるインジルビンの二つの色素だけで説明できる。

多様な青色のうち、水色と縹色は、インジゴの高分散状態により起因する。この時の吸収極大は、溶液中のそれとほぼ同じ610 nmである。また、インジゴ分子が上記の状態より、さらに集合したコロイド状態にあるとき、紺色や藍白となる。このときの吸収極大は660 nmである。叩き染めの布では認められなかったが、純粋なインジゴを捺染により布に染色すると、バルクのインジゴに起因すると考えられる680 nmの吸収極大をもつ状態が存在する。このようにインジゴが、複数の色を呈することが、叩き染めにおいても多様な色となる一因をなしている。

納戸色や浅葱色の主な色素は、インジゴおよびインジルビンであるが、葉緑素に由来する色素成分の存在が考えられる。これについては、別の機会に論じたい。

参考文献

- 1) 浅田宏子、鳥本昇、高岡昭、化学と教育、**39**、74 (1991)； 神崎夏子、化学教育ジャーナル (CEJ)、**5**、第1号、2001年/採録番号5-12； 神崎夏子、小俣由美、化学と教育、**45**、287 (1997)； 牛田 智、繊維機械学会誌、56巻、pp. 30-35 (2003).
- 2) 任田康夫、化学と教育、投稿中、受理番号 6036.
- 3) 増井幸夫、大阪と科学教育、**3**、7-10 (1989)； 牛田 智、繊維機械学会誌、56巻、pp. 30-35 (2003).
- 4) S. Ushida and M. Ohta, *Nippon Kasei Gakkaishi*, **46**, 1167-1171 (1995)； 増井幸夫、大阪と科学教育、**3**、7-10 (1989) .

付録1 七種の布に施された「藍の生葉叩き染め」の色調の比較



上段左から、ウール、木綿、ポリエステル（熱処理後）、麻。

下段左から、絹、ナイロン、ビスコースレーヨン。

付録2 蓼藍の花

