

【論文】

染色 ～色でわかる化学反応～

中村美紗*1・井上瑠莉*1・森永愛惟*1・中村朱理*1

Dyeing: A chemical process that results in color changes

Misa NAKAMURA, Ruri INOUE, Ai MORINAGA, and Juri NAKAMURA

Abstract

Dynamic experiments are more fun because you can discover certain changes. Dyeing is one of the most visible chemical processes because the color changes as the process progresses. In this experiment, quercetin, anthocyanin, and indigo were used as dyes. Cotton fabrics were colored bright yellow or orange after being dyed with quercetin, a pigment obtained from onion skins. Several violet fruits, including Indian hawthorn, Hamahisakaki and blueberries were used as anthocyanin dye sources, where cotton was dyed light red or violet. However, the colors became greener and redder as the pH was changed from high and low. These changes indicate that dye molecules were adsorbed on cellulosic fibers. Indigo dyeing is a redox reaction-based process. When cotton was removed from the indigo solution, its color changed from green to indigo blue. Students were able to see the exact moment of oxidation, and this experience made them interested in the redox reaction.-----

Key Words: Dyeing, Chemistry, Experiment, Redox reaction, Indigo, Anthocyanin, Quercetin

1. はじめに

問) スチールウールに火をつけるとどうなる？

理科嫌いの多くは「中2の壁」に起因し、中学校2年生で履修する単元「化学変化と原子・分子」が発端とも言われる。中学生へのアンケートによると、「理科の授業は嫌いだが、実験は好き」という声は多い^①。この単元ではスチールウールを燃やす実験を行う。実験結果から「鉄を燃やすと変化し、鉄と酸素が結びついた別の物質になった」ことを確認する。この変化を化学反応式 $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$ で表して理解する。スチールウールを燃やすのは楽しいが、物質を化学式に置き換え、化学反応式を作り、量的関係を考え・・・と、このあたりで生徒は嫌になるらしい。

答) 燃えた。燃えた部分の色が変わり、磁石につかなくなった。

実験の楽しさとは何だろうか。楽しさを追求したプロジェクト「化学的ピタゴラ装置」^②では、炎色反応や指示薬の呈色など色の変化を盛り込んだカラクリ装置を作製した。装置稼働を観察した子どものうち78%が「観察後に理科をもっと好きになった」と回答した^②。原理や計算は後回しにして、色や動きなどの「変化に気づくこと」を楽しみと感じるのであれば、理科好きになるきっかけには十分であろう。好きであれば、そのうちもっと知りたくなるかもしれない。

そこで、分かりやすい変化の一つとして染色を取り上げた。染色とは、基質となる化合物の表面に色素分子が吸着あるいは結合する化学反応であり、反応の進行を呈色で判別できるメリットがある。中学理科や高校化学の授業において、染色を取り入れた実験を行い、化学反応の理解や理科への興味に繋がることを期待し、以下3通りの染色とその実証授業を行った。授業に適用できる判断基準には、染まりやすさ、抽出・染色工程の手軽さ、所用時間、温度や薬品の危険性などを考慮した。

*1 教育創造工学科
令和4年9月29日受理

2. 染色

2.1 タマネギ染色

タマネギ染色は草木染の代表的な染色である。タマネギ外皮に含まれる色素ケルセチン（図 1）の染着により、白色布を黄系に染めることが知られている。金属媒染をのぞいては特別な試薬を使用する必要がなく、家庭でも実験しやすい。また廃棄物の有効活用にもなるため、例えば SDGs（12 つくる責任つかう責任）の取り組みとしても実践できる。

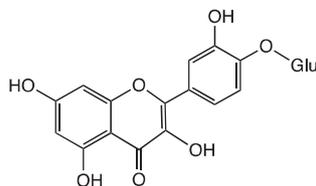


Fig. 1 Structure of Quercetin-4'-O-β-glucoside.

2.2 アントシアニン染色

アントシアニンは多様な植物に抗酸化物質として含有される、赤系の色素である。広葉樹の新芽や果実の外皮などに豊富に存在するため、色素原料の選定基準にテーマを持たせることが可能である。また、色調の pH 依存が知られており、酸性側では赤みを増し、塩基性側では青みを増す。図 2 に代表的なシアニン（シアニジン-3,5-ジグルコシド）の構造転移を示した。水素イオンの増減に伴う、分子内の電子の移動によるわずかな構造変化により、色調が変化することがわかる。本研究では、学校の植栽によく見られ果実は利用されない非食用果実（シャリンバイ、ハマヒサカキ）及び食用の果実（ブルーベリー）を原料に用いた。タマネギ染と同様、特別な試薬を使用する必要がないため、低学年でも実験しやすい題材である。

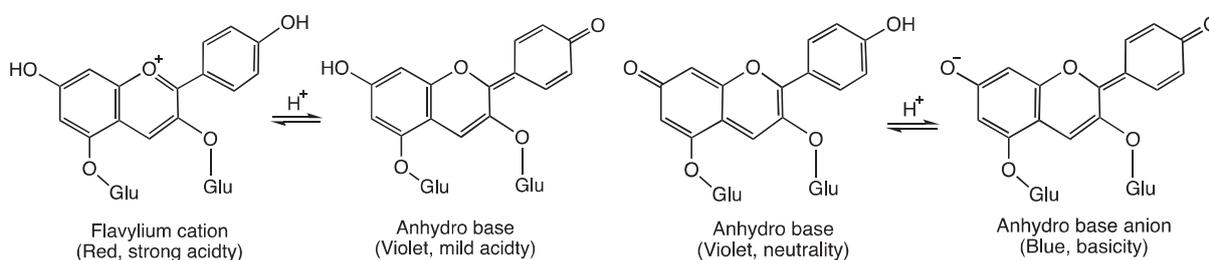


Fig. 2 Structural transformations of Cyanidin-3,5-diglucoside depends on pH⁽³⁾.

2.3 藍染

藍染は伝統的な染色技法のひとつである。藍の原料である蓼藍の生葉に含まれるインジカンが物理的衝撃を受けると、加水分解酵素が働き、糖が脱離したインドキシルとなる⁽⁴⁾。インドキシルは不安定なため、カップリング反応によりインジゴとなる。インジゴは水に不溶であるため、伝統的な染色技法では発酵させ、化学的には塩基性条件で還元し、水溶性のロイコ体とする。ロイコ体を繊維に染着させたのち、空気に曝露して酸化し、インジゴに戻して青色を発色させる（図 3）。これを建染めという。藍染は酸化還元反応を用いた染色であることから、藍染の化学建てを中学理科や高校化学の「酸化と還元」での興味と理解を深める実験に利用できると考えた。

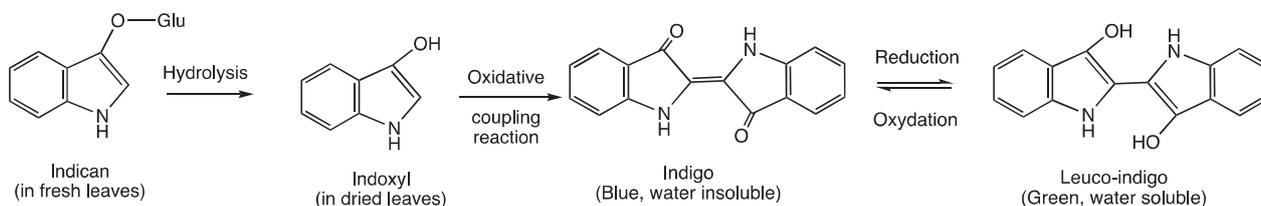


Fig. 3 Mechanism of Indigo dyeing⁽⁴⁾.

2・4 染色挙動

試験布には晒し綿を用いた。綿は植物性の繊維であり、その構造であるセルロースはβ グルコースの 1,4 グリコシド結合で連なる高分子である (図 4)。分子鎖はねじれることなく直線状となり、水素結合とファンデルワールス力で積層したマイクロフィブリル構造をとる⁽⁵⁾。結晶領域ではマイクロフィブリルが規則的に配列し、水や色素分子の分散する隙間が少ない⁽⁶⁾。一方非晶領域では、分子鎖が無秩序であるため間隙が多くなり、つまりよく染まる。グルコースは水酸基をエクアトリアル位、水素原子をアキシャル位に持つ⁽⁵⁾ので、分子鎖の軸方向に親水性の水素結合、分子鎖の垂直方向に疎水性の分子間力や分散力の相互作用を及ぼすと考えられる。ケルセチンとアントシアニンはどちらもフラボノイドであり、配糖体としても存在する。セルロースとフラボノイド及びその配糖体には共通して糖六員環 (ピラノース環) や水酸基を複数有する構造が似ていることから、分子間の親和性が大きく、水素結合及び分散力による吸着挙動が速やかに起こりやすいと考えられる。

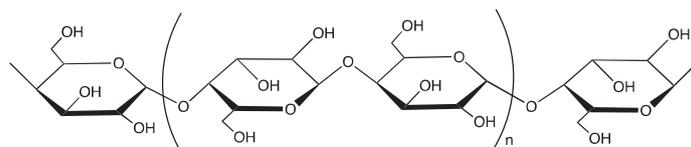
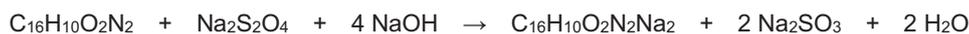
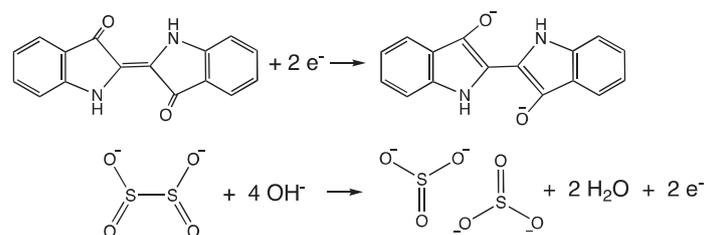


Fig. 4 Structure of Cellulose.

タマネギ外皮にはケルセチン、ケルセチン配糖体及び異なるケルセチンの二量体などが含まれる⁽⁷⁾。ケルセチンは難水溶性であるため、高温で抽出して溶液中に分散させる必要がある。分散浴であれば親和性の大きい綿に染着するのは容易、つまり染着は高温でなくても可能と考えられる。また、塩基性になるとケルセチンの溶解度が大きくなり、常温での抽出・染色が可能となるが、数時間要することから授業に適しないため、ここでは取り上げない。

アントシアニンは植物中にほぼ配糖体として存在し、アントシアニジンの種類にもよるが水への溶解度の大きいものが多い⁽⁸⁾。したがって抽出及び染着は低温で可能と考えられる。また、アントシアニンは加熱により損なわれる。ブルーベリーを加熱したとき、70℃ではアントシアニン濃度に変化なかったが、100℃では 15 分間で 15%減少したとの報告⁽⁸⁾があった。これより、70℃を超えない温度での色素抽出と染着を行う必要がある。さらにアントシアニンには 400 種もの化合物の存在が知られており⁽⁹⁾、種による染着特性の差異を考慮する必要がある。

インジゴはインドール環にカルボニルが置換したカップリング化合物であり、窒素と酸素の孤立電子対はインドール環のπ電子と共鳴しているため、電気的に安定である。強塩基性条件で還元剤ハイドロサルファイトナトリウムを付与すると、電子がカルボニルに求核攻撃を行い、アニオン (ロイコ体) になると考えられる。ロイコ体はセルロースと水素結合など電気的に吸着し、吸着した状態で酸化して不溶性のインジゴに戻すと染着が完了する。従って、強塩基性条件さえ満たせば、低温での染着が可能であると考えられる。以下にロイコ体還元の際に考える反応を半反応式及び酸化還元反応式で示した。



3. 実験方法

3・1 試料と試薬

タマネギ外皮は市販 (品種不明)、シャリンバイ (*Rhaphiolepis indica* var. *umbellata*) およびハマヒサカキ (*Eurya emarginata*) の果実は学内の植栽より採集し、ブルーベリーは市販 (品種不明)、蓼藍 (*Persicaria tinctoria*) は大学で栽培および田中直染料店、藍熊染料株式会社より購入したもの、試験布は皆様晒 (夜明屋本店製、寿) 綿 100%を使用した。

亜ジチオン酸ナトリウム (ハイドロサルファイトナトリウム) (富士フィルム和光純薬製、化学用)、酢酸 (関東化学製、特級)、水酸化ナトリウム (関東化学製、1 級)、硫酸アルミニウムカリウム 12 水和物 (ミョウバン) (関東化学製、1 級) をそれぞれ使用した。

3・2 タマネギ染色

試験布（晒し綿）の前処理としてタンパク処理を施した。水で戻した大豆を粉砕し、晒し綿を 30 分間浸漬した後、水洗せずに陰干しして試験布とした⁽¹⁰⁾。タンパク未処理の晒し綿布をブランクとした。

タマネギ外皮を 80℃の水で 30 分間煮出して染色液を調製した。80℃より放冷した染色液に試験布を 30 分間浸漬した。続いて 5%酢酸水溶液または金属媒染液（アルミニウム、銅、鉄）に室温で 10 分間浸漬し、流水で軽く濯ぎ、陰干し、染色具合を確認した。各金属媒染液の調製方法は文献⁽¹⁰⁾を参照のこと。

3・3 アントシアニン染色

採集したシャリンバイ、ハマヒサカキの果実を洗浄し、選別した。また、冷凍ブルーベリーを自然解凍して用いた。試験布（晒し綿）の前処理としてタンパク処理を施し、未処理の晒し綿布をブランクとした。

果実を 40～60℃の水で 10～40 分間煮出し、場合により押し潰して、染色液を調製した⁽¹¹⁾。果実濃度（アントシアニン含有部）を 200～400 g/L とした。試験布を 40～60℃の染色液に 10 分間浸漬し、流水で濯いだ。5%酢酸水溶液または金属媒染液（アルミニウム、銅、鉄）に室温で 10 分間浸漬し、流水で濯ぎ、陰干し、染色具合を確認した。

3・4 藍染

蓼藍の播種、栽培、収穫を行った⁽¹²⁾。藍葉は天日干し乾燥させ、茎から外して保存した。試験布（晒し綿）の前処理としてタンパク処理を施し、未処理の晒し綿布をブランクとした。

粉砕した乾燥藍葉に 40℃の水を加えて捏ね、浴比 1:150 とした。pH 10 を超えるまで水酸化ナトリウムを加え、ハイドロサルファイトナトリウムを 1 g/L 加えて 30 分間攪拌し、染色液を調製した⁽¹³⁾。試験布を 40℃の染色液に 10 分間浸漬し、取り出して 30 分間空気に曝露した。流水で濯ぎ、陰干し、染色具合を確認した。各実験工程のブランクをとった。

4. 実験結果と考察

4・1 タマネギ染色

タマネギ染色結果を図 5 に示した。媒染なしではタマネギそのもののような茶褐色の染色を得た（図 5(a)）。アルミニウム媒染において濃い黄色～橙色の染色（図 5(b)(f)）、鉄媒染において濃い緑色の染色（図 5(d)(h)）を得た。タンパク未処理では明度の大きい染色（図 5(a)～(d)）を得た。

ケルセチンの抽出及び染着は 70～100℃の高温となるため、授業においては高温浴の取り扱いに注意が必要である。タンパク処理では濃すぎる染色（図 5(e)～(g)）となり色の識別が難しかったため、タンパク未処理が適当である。後処理の金属媒染では金属イオンを含む酢酸水溶液を取り扱うため、適切な保護具の利用と廃液処理が必要である。しかし、アルミニウム媒染には食品としても市販されるミョウバンを用いるため、取り扱いの危険性を低減することができる。

タマネギ染色では短時間かつ一回染色で濃い染色を得られたことから、中学校の授業として取り入れるのに適当であるとわかった。生徒が家庭でタマネギの皮を集めることも楽しさの一つとなるであろう。

4・2 アントシアニン染色

シャリンバイの果皮は青紫色であり、染色液は赤褐色であった。果実濃度 400 g/L、pH 4.99 に調整した試験布は淡い桃色に染色された（図 6）。タンパク処理、一回染色、酸性条件が最適であった。ハマヒサカキの果皮及び果肉は黒紫色であり、染色液は黒紫色であった。果実濃度 400 g/L、pH 3 に調整した試験布は赤紫色に、pH 8 では緑色に染色された（図 7）。タンパク処理、一回染色、pH 調整染色に最適であった。ブルーベリーの果皮及び果肉は青紫色であり、染色液は暗赤色であった。果実濃度 200 g/L に調整した試験布は赤紫色に染色された（図 8）。pH 6.79 では青紫色に染色された。タンパク処理、一回染色、pH 調整染色に最適であり、金属媒染処理も顕著であった（図 8(a)(d)(e)(f)）。

シャリンバイは果肉が白いため、アントシアニン含有部は果皮のみであり、より多くの果実を収穫する必要があった。一方ハマヒサカキの果実は小さいものの、果肉まで黒紫色であるため、アントシアニンの回収効率に優れていた。ブルーベリーにも果肉の白い品種があるため、回収効率に注意が必要である。また、冷凍ブルーベリーを解凍して使用すると、細胞壁が壊れて色素が出やすくなり調製が簡便であった。ここで用いた 3 種類の果実を比較すると、最も手軽に濃い染色を得られたのはブルーベリーであった。しかし、ブルーベリーは果皮・果肉とも可食部に当たるため、もったいなさを感じる。アントシアニンを含有するナスやブドウの果皮などの廃棄される部位を活用できれば、推薦すべき原料である。

アントシアニン染色ではいずれの原料からも短時間かつ一回染色で濃い染色を得られたことから、中学校の授業として取り入れるのに適当であるとわかった。生徒が学内で原料を調達できることも楽しさの一つとなるであろう。

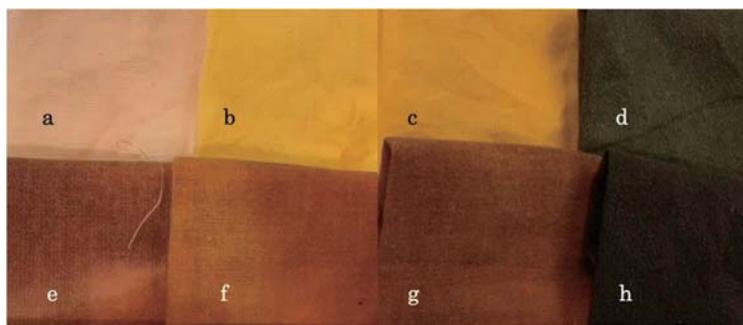


Fig. 5 Onionskin dyeing of cotton with: (a) no mordant, (b) Al³⁺ mordant, (c) Cu²⁺ mordant, (d) Fe³⁺ mordant, (e) protein coating (f) Al³⁺ mordant after protein coating, (g) Cu²⁺ mordant after protein coating, (h) Fe³⁺ mordant after protein coating.

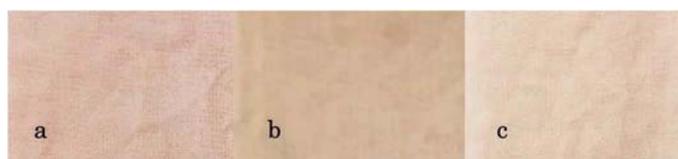


Fig. 6 Indian hawthorn dyeing of cotton⁽¹¹⁾ at ; (a) pH 4.99, (b) pH 6.06 (original), (c) pH 7.91.

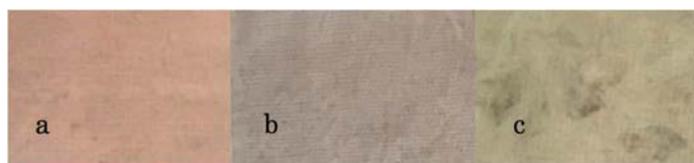


Fig. 7 Hamahisakaki dyeing of cotton⁽¹¹⁾ at ; (a) pH 3, (b) pH 5 (original), (c) pH 8.

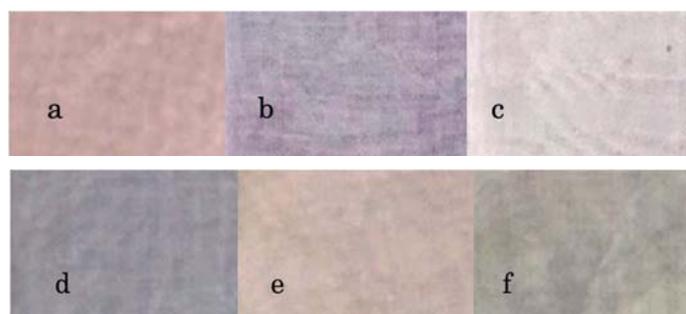


Fig. 8 Blueberry dyeing of cotton⁽¹¹⁾ at ; (a) pH 3.93 (original), (b) pH 6.79, (c) pH 9.39, (d) Al³⁺ mordant, (e) Cu²⁺ mordant, (f) Fe³⁺ mordant.



Fig. 9 Indigo dyeing of cotton: (a) before oxidation, (b) rinsed in water, (c) rinsed in water after protein coating, (d) oxidated, (e) oxidated after protein coating, (f) added Sodium hydrosulfite, (g) added Sodium hydrate.

4・3 藍染

染色液が pH 10 を超えるように調整すると、深い緑色だった溶液の液面が次第に藍色に変化した。空気に接する界面で酸化反応が起こり、インジゴが生成されたことから、染色液中にロイコインジゴが存在つまり還元されたことを確認できた。染色液から試験布を引き上げると、緑色から次第に青みを帯びていく色変化つまり酸化されたことを観察できた(図 9(a)→(d))。空気曝露後では、タンパク未処理の綿は紺色(図 9(d))、タンパク処理の綿は緑がかった青色(図 9(e))に染色された。空気曝露せずに流水洗浄した綿(図 9(b)(c))は曝露した綿(図 9(d)(e))とほぼ同じ色味となった。移し替えるわずかな時間でも酸化されたことから、空気曝露の有無による比較は難しく、また曝露時間を短くできることがわかった。染料に水酸化ナトリウムのみまたはヒドロサルファイトナトリウムのみを加えたブランクでは、前者は全く染まらず(図 9(g))、後者は淡い空色に染まった(図 9(f))ことから、強塩基性条件でないと還元剤が機能しないことを確認できた。強塩基性溶液の取り扱いに注意が必要である。

藍染では短時間かつ一回染色で濃い染色を得られたことから、授業として取り入れるのに適当であるとわかった。ブランクと比較することで、酸化反応の進行する様や酸化還元反応のファクターを見出させることができる。授業のまとめとして「酸化された物質は何か」を酸化された瞬間の色変化から導き、「還元された物質は何か」を還元された物質の色変化から導くことが可能である。学年や履修内容に応じた導入を行い、色が変わる瞬間に着目させ、欲しい考察を引き出すことができれば、酸化還元反応を好きになる授業にできるはずである。

5. 実証授業

前述の染色実験を中学生、高校生に対し授業として実施した。授業者は教員志望学生とし、タマネギ染色では中村朱理⁽¹⁰⁾、アントシアニン染色では井上瑠莉⁽¹¹⁾、藍染では森永愛惟⁽¹²⁾がそれぞれ学習指導案を作成し、授業を実施した。授業の内容や授業前後の生徒アンケート、理解度確認テストの結果及び授業の改善案はそれぞれの卒業論文を参照されたい。

6. おわりに

本論文では3通りの染色実験を取り上げた。実証授業を受講した生徒は実験を楽しんで⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾おり、実験工程からも中学高校の授業に適用できることがわかった。酸化還元反応をはじめ、廃棄物の利用などの実験目的に応じた原料の選定を行い、授業に有効活用してもらいたい。色の変化という分かりやすい事象で化学反応を体感することは、知識や興味の少ない生徒に対して有効である。しかし、色弱など視覚に障がいを持つ子どもには配慮が必要となる。著者はこれまでも視覚⁽²⁾や味覚⁽¹⁴⁾と化学をつなぐ授業を実践しており、感覚を利用した「認識しやすい→楽しめる実験」を今後も提案したいと考える。

謝 辞

本研究の一部は令和2年度科学研究費(基盤研究C 20K03217)の助成を受けて実施した。また、卒業研究で取り組んでくれた共著者及びその同級生や後輩の諸君には、原料栽培や原料採集などの論文に表れない労力と時間を提供していただいた。ここに心より感謝申し上げる。

文 献

- (1) 稲又翼, 江島正太郎, 2017年度教育創造工学科卒業論文。
- (2) 中村 美紗, 日本理科教育学会全国大会発表論文集 No. 15(2017), 273.
- (3) 津久井亜紀夫, 日本食生活学会誌, Vol.9 No.1(1998), 9-14.
- (4) 北原晴男, 肥田野豊, 船津陸郎, 川崎恵美子, 宮本利行, 弘前大学教育学部紀要第 87 号(2002), 83-88.
- (5) 堀川祥生, 杉山淳司, 日本ゴム協会誌, 第 85 巻第 12 号(2012), 382-387.
- (6) 佐々木博昭, 新潟の生活文化 No. 23(2017), 24-26.
- (7) 清枝希帆, 前川昌子, 日本家政学会誌, Vol.61 No.1(2010), 31-35.
- (8) 菅忠明, 首藤喬一, 開俊夫, 平成 18 年度農林水産加工利用開発会議技術開発研究成果報告書。
- (9) 中川裕子, 一柳考志, 小西徹也, 松郷誠一, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 79 [3] (2006), 113-119.
- (10) 中村朱理, 2018年度教育創造工学科卒業論文。
- (11) 井上瑠莉, 2020年度教育創造工学科卒業論文。
- (12) 森永愛惟, 2020年度教育創造工学科卒業論文。
- (13) 道明美保子, 久保田奈純, 清水慶昭, 滋賀県立大学人間文化学部研究報告 33 号(2013), 13-17.
- (14) 中村 美紗, 上原舞華, 久留米工業大学研究報告 No. 42 (2019)159-166.