

# コチニール色素による絹の染色に関する研究

皆川 基・原田智子・谷先リエ・山下千代

## Studies on the Dyeing of Silk Fiber with the Colorant of Cochineal

MOTOI MINAGAWA, TOMOKO HARADA, RIE TANIZAKI and CHIYO YAMASHITA

### 1. はじめに

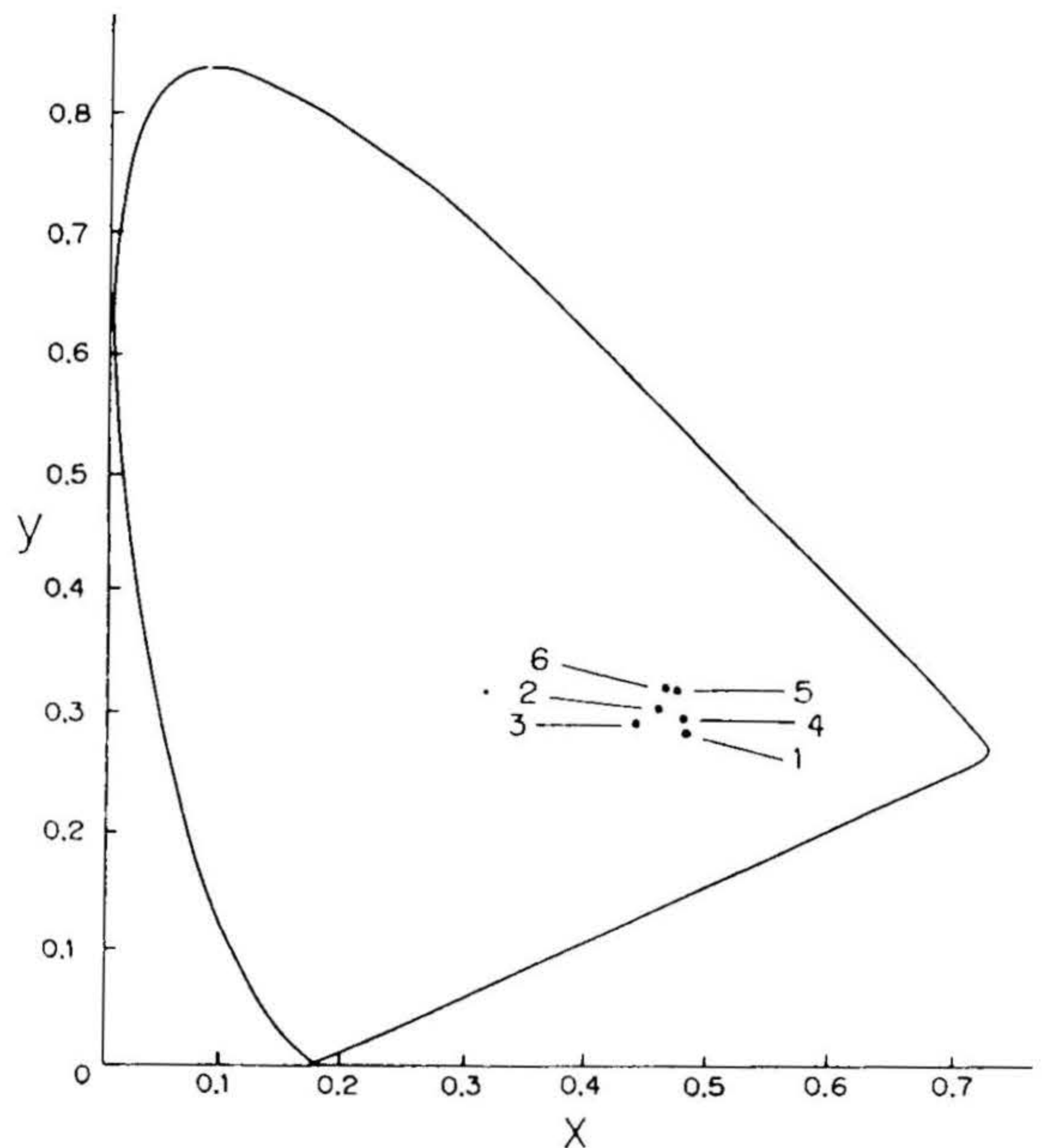
赤色は三原色の一つで、彩度が高く、原始人や子供が最も興味をもつ色とされ、また人間の血の色や燃える火の色など興奮、情熱、暖かさを与える色とされてきた。また赤色は緋色、紅色、朱色などの総称として一般に用いられ、常にはなやかな雰囲気を伴うためいつも色の主役を果たしている。

コチニールは数少ない赤色系の動物起源の生体色素で、古くから羊毛の染色に広く用いられてきたが、日本では江戸時代からとり入れられ、多色性色素としての特徴を生かした絹の染色に応用されてきた。

コチニール色素による絹の淡色～濃色染めにおいてはスズ媒染で鮮やかな桜色から赤色に、アルミニウム媒染では赤味の紫色に、銅およびクロム媒染では紫色に、また鉄媒染では灰色から黒色にそれぞれ染め上げられる。このほかコチニール色素は希土類元素と反応して種々の色を呈する特徴を有するため、原料あるいは染め色時の水質などによって微妙な影響を受ける。

コチニール、蘇芳、紅花、西洋茜、印度茜など代表的な赤色系の天然色素によって染色された絹布を色差計で測定し、色度図上にプロットすると、赤の中にも微妙な差異が認められ、黄味の少ない赤色のコチニール・スズ

媒染および蘇芳・アルミニウム・スズ媒染では493nmに、わずかに黄味を帯びた赤色の西洋茜および印度茜・アルミニウム媒染では613nmに、わずかに紫味を帯びた赤色の蘇芳・アルミニウム媒染では638nmに、また紫味を帯びた赤色の紅花では700nmにそれぞれ主波長が認められる。また鮮やかな赤色を示すコチニール・スズ媒染の絹布では最も高い彩度を示すことが認められる(A,B)。



A. 赤色系天然色素で染色した絹布の表色値

使用染料	コチニール	蘇芳	蘇芳	紅花(花餅)	西洋茜	印度茜
媒染剤	水酢酸 塩化第一スズ	蘇芳 焼みょうばん	蘇芳 塩化第一スズ	水酢酸 クエン酸	焼みょうばん 木灰	焼みょうばん 木灰
x	0.481	0.459	0.441	0.479	0.472	0.465
y	0.282	0.302	0.292	0.295	0.320	0.320
Y(反射率)	9.41	7.55	13.57	15.87	11.11	12.63
主波長	493nm	638nm	493nm	700nm	613nm	613nm
刺激純度	45.5%	36.0%	34.0%	39.8%	44.1%	42.2%

B. 赤色系天然色素で染色した絹布の色

- 1 : コチニール・スズ媒染
- 2 : 蘇芳・アルミニウム媒染
- 3 : 蘇芳・アルミニウム・スズ媒染
- 4 : 紅花
- 5 : 西洋茜・アルミニウム媒染
- 6 : 印度茜・アルミニウム媒染

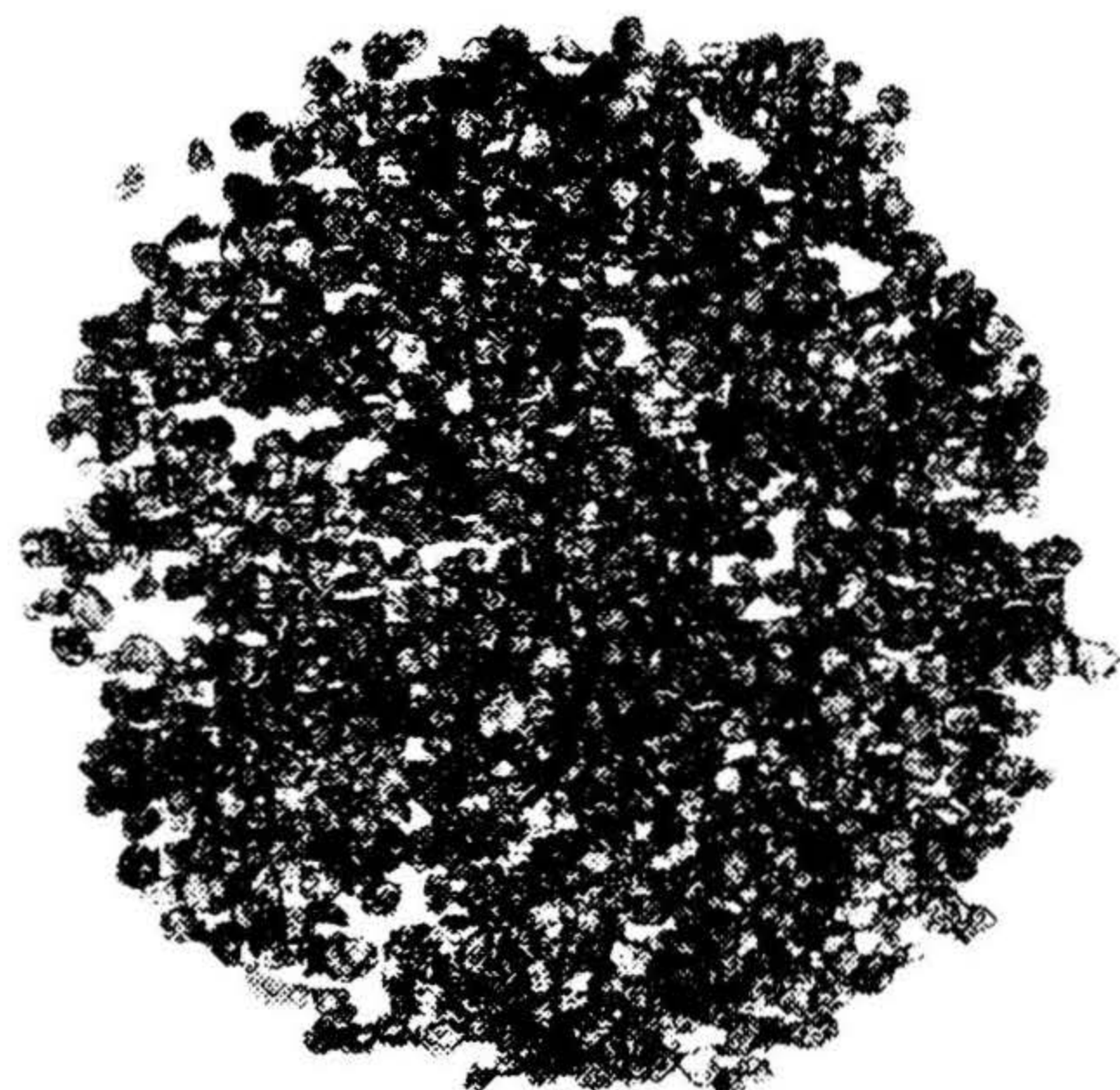


写真1 コチニール (cochineal)

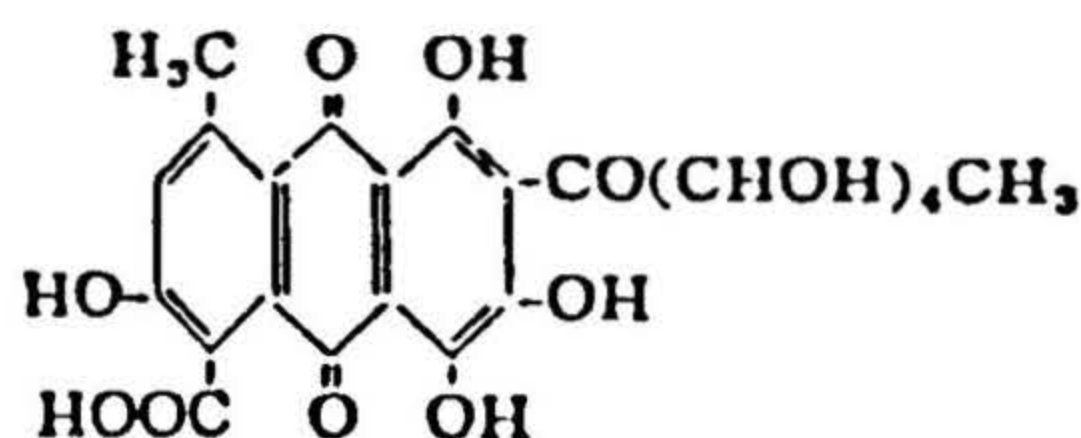
本研究では鮮やかな赤色のコチニール色素に注目し、コチニール色素による絹の染色に関する基礎的研究を行い、またコチニール色素特有の美しい色相を生かした色止め方法についても合わせ検討した。

## 2. 材料

繊維材料としては完全精練した絹糸 (21d×4本合色, 100T/m, 70回織度糸) を使用した。

色素としてはメキシコ産コチニールを使用した (写真・1)

コチニール (cochineal) はメキシコ, 中央アメリカ, 南アメリカなどに産するサボテン科の植物 (*Opuntia coccinellifera* Miller, *Opuntia tuna* Miller など) に寄生するカイガラムシ科 (*Coccus cacti* L.) のエンジムシ (*Dactylopius coccus* Costa) の雌虫を乾燥した虫体で, その虫体にはアントラキノン系の生体色素カルミン酸 (約10%) のほか脂肪, ロウなどが含まれている。



carminic acid (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>)

媒染剤としてはカリウム明ばん, 酢酸第2クロム, 酢酸鉄, 酢酸銅, 酢酸ストロンチウム, スズ酸ナトリウム, 塩化ランタンなどの化学試薬を使用した。

## 3. 実験方法

### 3.1 コチニール色素抽出液の調製

還流冷却器をつけた3つ口フラスコ抽出装置を用い, 細かく粉碎したコチニールを蒸留水によって下記に示す条件で熱抽出した後, ガラスフィルターで濾過し, 浮遊物を除去して色素抽出液を調製した。

(抽出条件) コチニール : 10g/ℓ  
抽出温度 : 95℃以上  
抽出時間 : 120分間

### 3.2 コチニール色素による染色ならびに脱着方法

染色 (または脱着) は Taiyo Incubator M-300型 (振盪回数 : 60±2回/分) を用い, 下記に示す条件でそれぞれ行った。

(染色条件) 染色液 : 1 : 50 (対繊維)  
染色温度 : 60±2℃  
染色時間 : 60分間  
染浴の pH : pH3.6  
(脱着条件) 蒸留水 : 1 : 50 (対繊維)  
脱着温度 : 90±2℃  
脱着時間 : 60分間

### 3.3 金属塩による後媒染方法

3.2と同様に, Taiyo Incubator M-300型 (振盪回数 : 60±2回/分) を用い, 下記に示す条件で行った。

(媒染条件) 蒸留水 : 1 : 50 (対繊維)  
媒染剤濃度 : 0.5~7.5g/ℓ  
媒染温度 : 40±2℃  
媒染時間 : 30分間

### 3.4 染着量ならびに脱着量の測定

島津2波長/ダブルビーム自記分光光度計 UV-3000型を用い, コチニール色素抽出液の紫外部ならびに可視部吸収スペクトルの極大吸収波長とその波長における検量線を求め, 残液比色法により染色前・後の染液の吸光度と脱着後の吸光度を測定し, 次式により繊維1gあたりの色素の染着量および脱着量 (mg) を求めた。なおコチニール色素はカルミン酸換算値で示した。

$$\text{染着量 (mg/g 繊維)} = C (D - D_1) / DW$$

$$\text{脱着量 (mg/g 繊維)} = CD_2 / DW$$

D : 染色前の染液の吸光度

D<sub>1</sub> : 染色後の染液の吸光度

D<sub>2</sub> : 脱着後の残液の吸光度

C : 染液中の色素量 (mg)

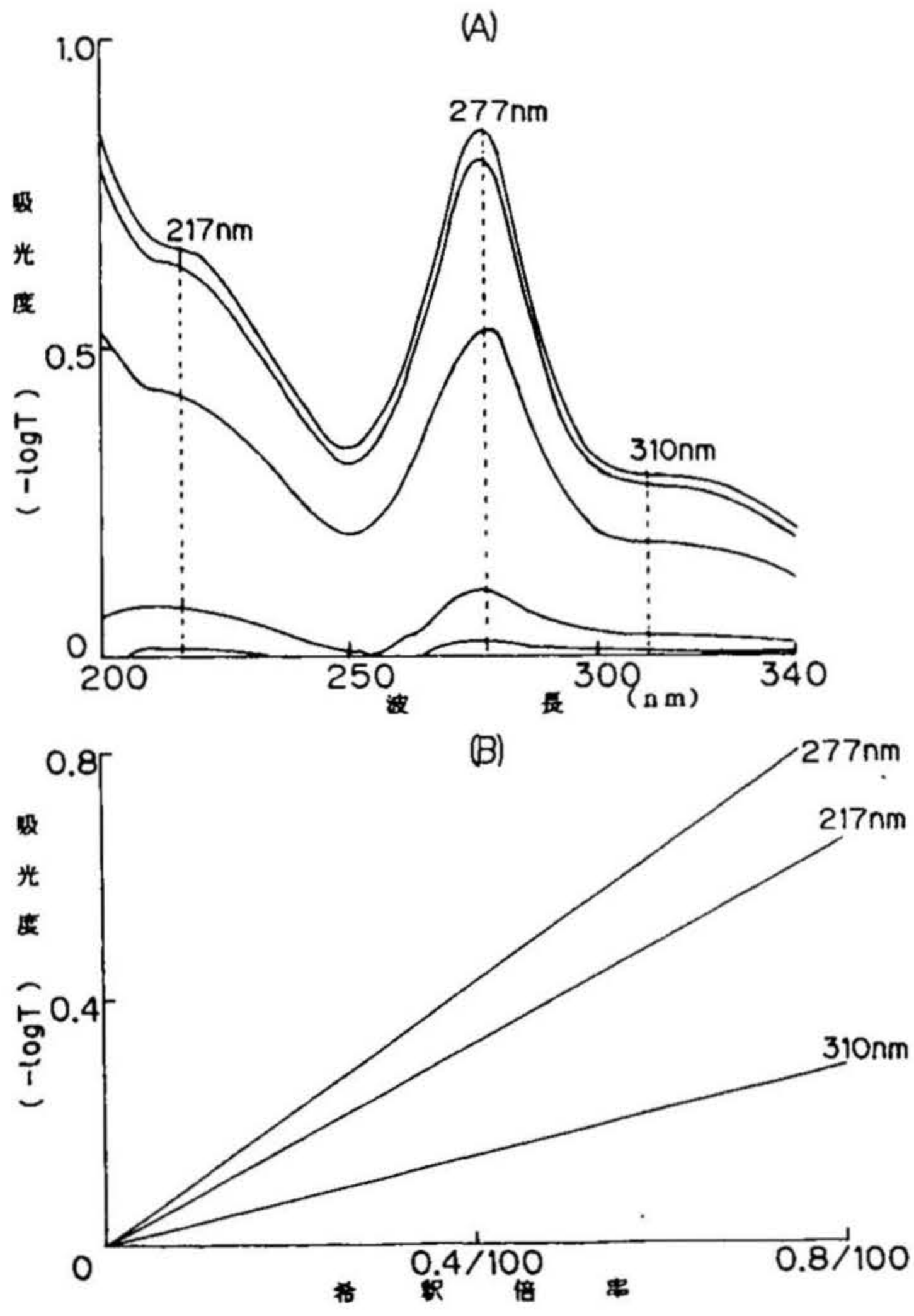


図1 希釈倍率の異なるコチニール抽出液の (A) 紫外部吸収スペクトルの特性波長曲線ならびに (B) 検量線

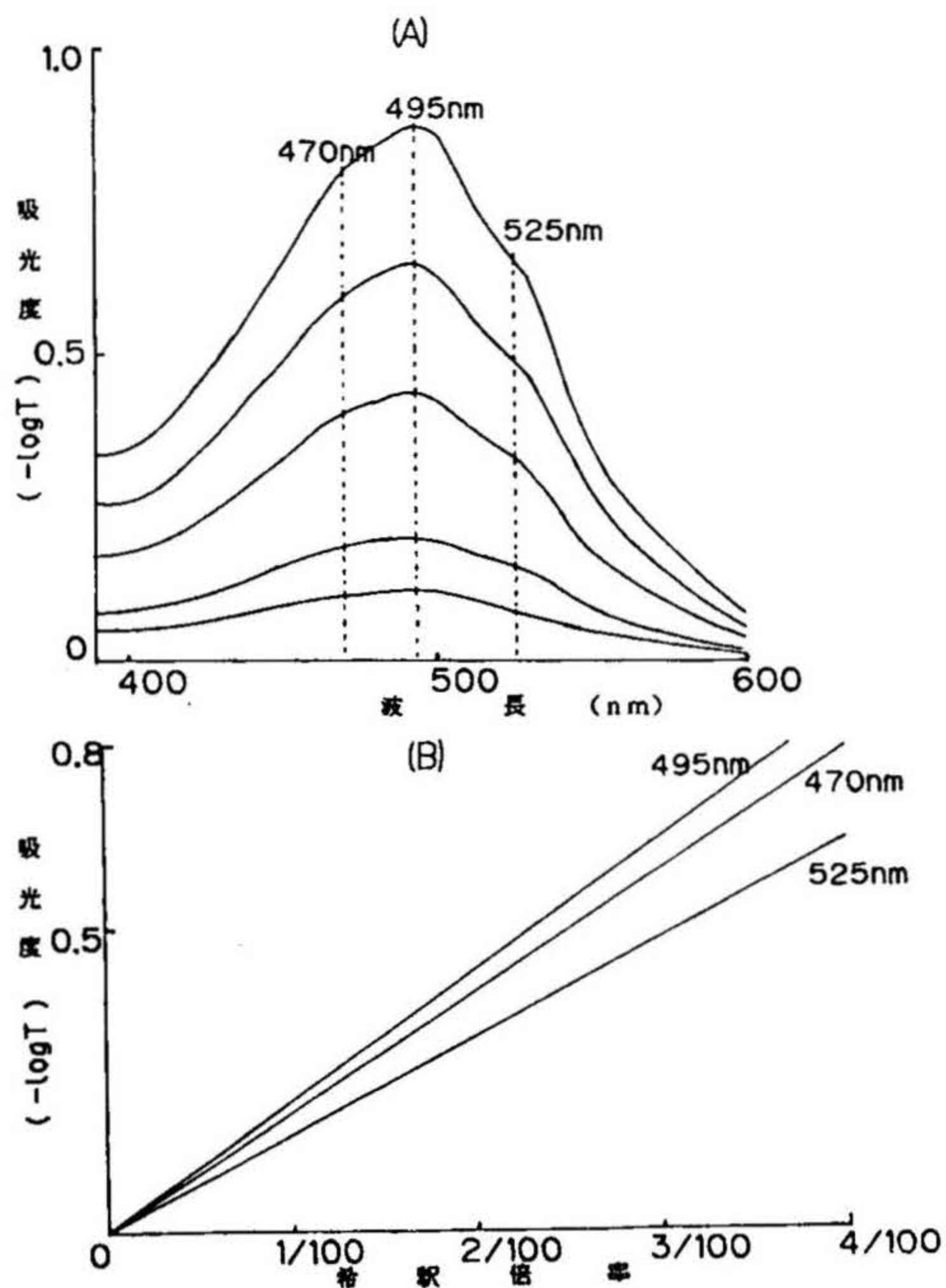


図2 希釈倍率の異なるコチニール抽出液の (A) 可視部吸収スペクトルの特性波長曲線ならびに (B) 検量線

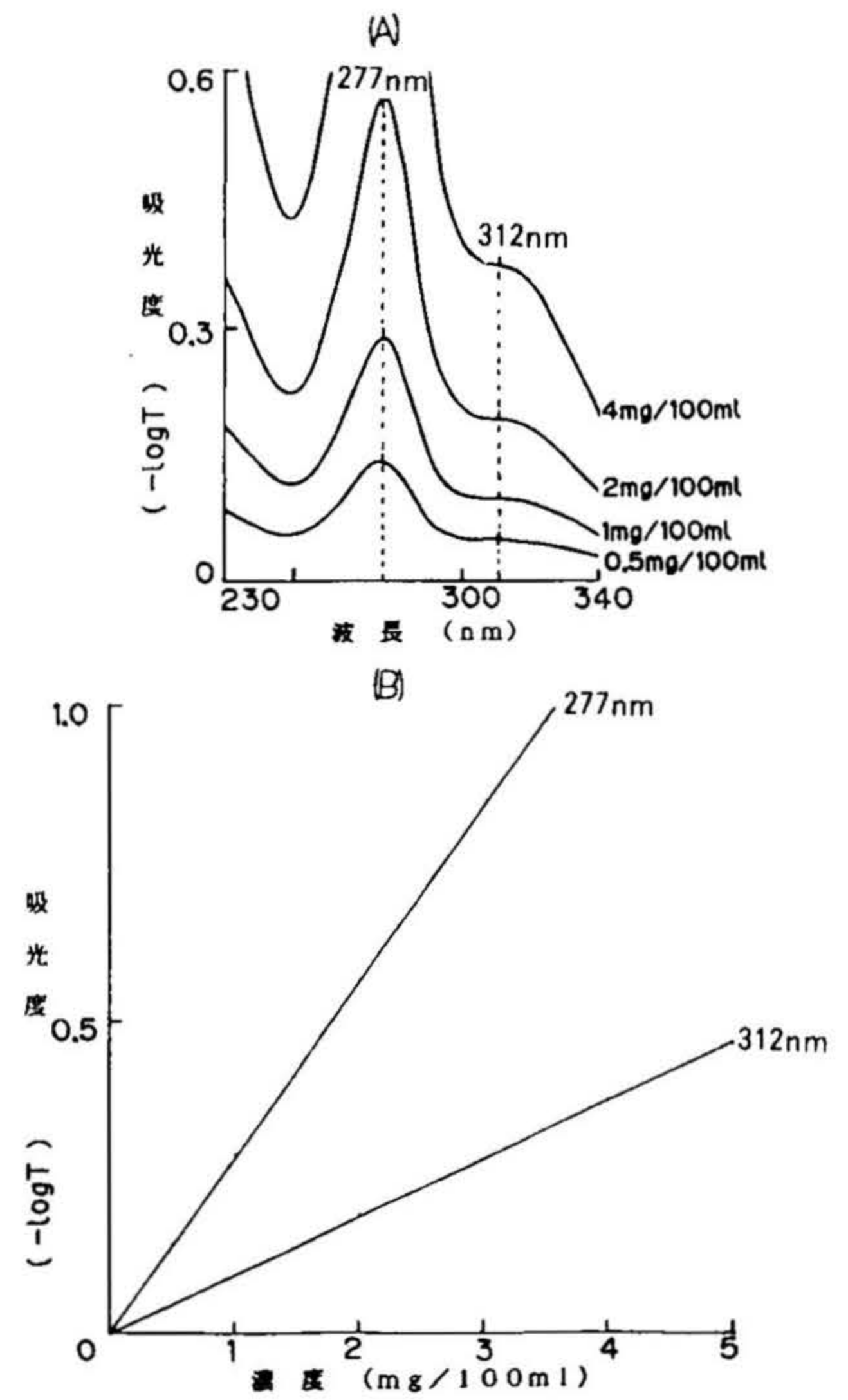


図3 カルミン酸 (A) 紫外部吸収スペクトルの特性波長曲線ならびに (B) 検量線

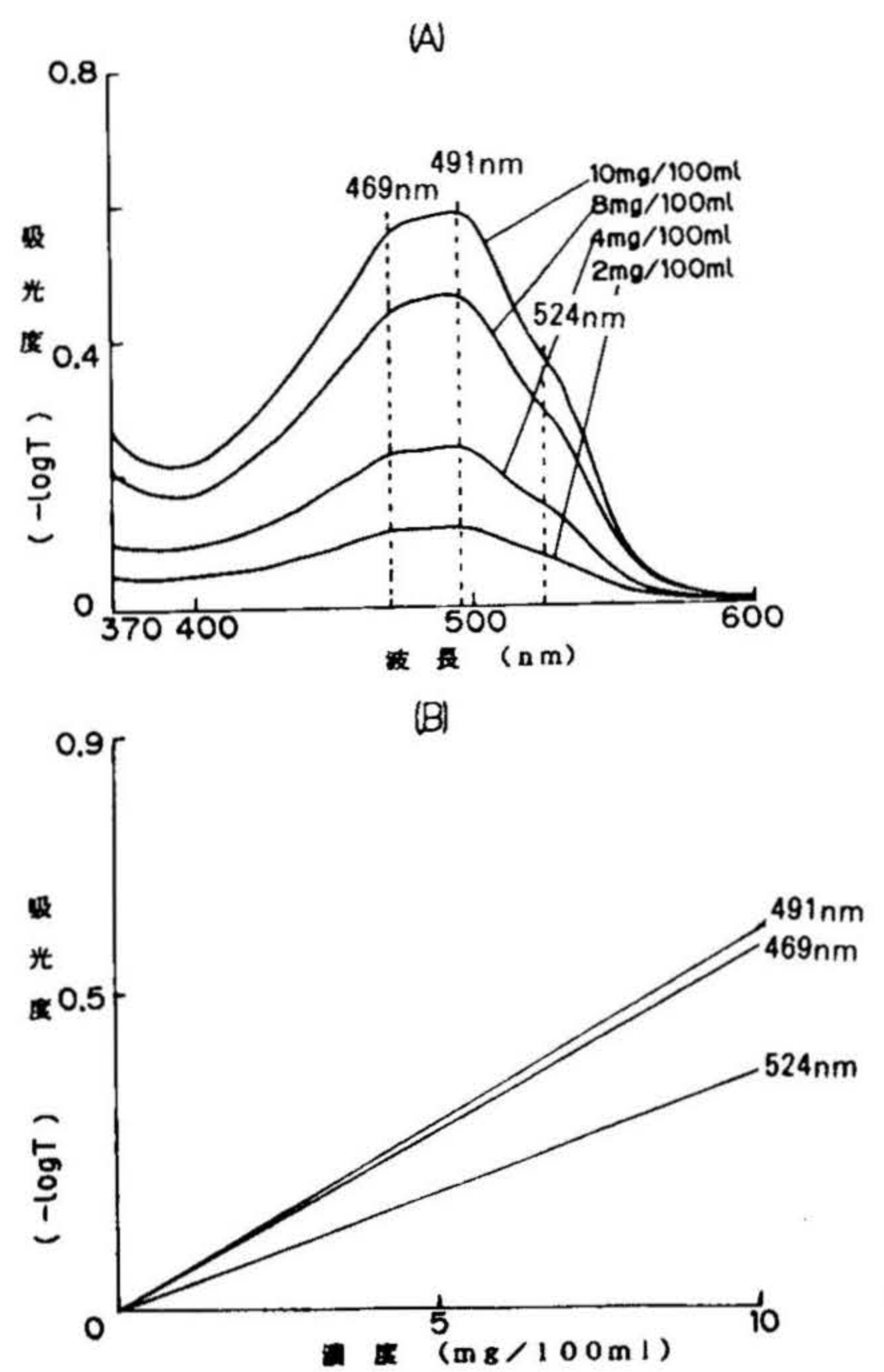


図4 カルミン酸 (A) 可視部吸収スペクトルの特性波長曲線ならびに (B) 検量線

W : 繊維の重量 (g)

### 4. 実験結果およびその考察

#### 4.1 コチニール色素の性状について

まず島津 2 波長 / ダブルビーム自記分光光度計 UV-3000 型を用い、コチニール色素抽出液の紫外部ならびに可視部吸収スペクトルの特性波長曲線とその極大吸収波長における色素濃度と吸光度との関係についてみると、図 1, 2 に示すように、いずれの濃度においても紫外部吸収スペクトルでは 217nm, 277nm, および 310nm 付近に、また可視部吸収スペクトルでは 470nm, 495nm および 525nm 付近にそれぞれ極大吸収波長を示し、極大吸収波長における色素濃度と吸光度との間にはいずれも直線的な比例関係を示すことが認められる。

一方、コチニール色素の主成分であるカルミン酸の紫外部ならびに可視部吸収スペクトルについてみると、図・3, 4 に示すように、紫外部では 277nm および 312nm 付近に、また可視部では 469nm, 491nm および 524nm 付近にそれぞれ極大吸収波長を示し、極大吸収波長における色素濃度と吸光度との間にはいずれも直線的な比例関係を示すことが認められる。

このようにコチニール色素抽出液はカルミン酸水溶液の特性波長曲線にほぼ一致することが認められるので、以下の実験ではコチニール色素の染着量および脱着量はカルミン酸換算値で示した。

#### 4.2 コチニール色素の抽出について

コチニール色素の主成分カルミン酸は赤色柱状晶で水、水酸化アルカリ水溶液などに易溶の動物色素で、また水溶液の pH によって色相に大きな変化が認められる (図・5) が、酸性~中性領域では紫外部吸収スペクトルの特性波長曲線にほとんど変化がなく、277nm 付近に極大吸収波長を示すことが認められる (図・6)。

コチニール色素の抽出については従来から熱水による技法が示されている。そこで本研究ではまず抽出温度がコチニール色素抽出液中の色素濃度におよぼす影響についてみる、図・7 に示すように、抽出温度を高めると抽出液中の色素濃度は増大するが、70℃以上では色素量の増加の割合が少なくなることが認められる。

また抽出温度を 95℃ と一定にし、コチニール色素の抽出時間と抽出液中の色素濃度との関係についてみると、図・8 に示すように、30 分間以下の短時間抽出で色素は急激に溶出されるが、30 分間以上の抽出では色素の抽出割合が減少し、抽出時間にもなると抽出液中の色素濃度が増す傾向が認められる。

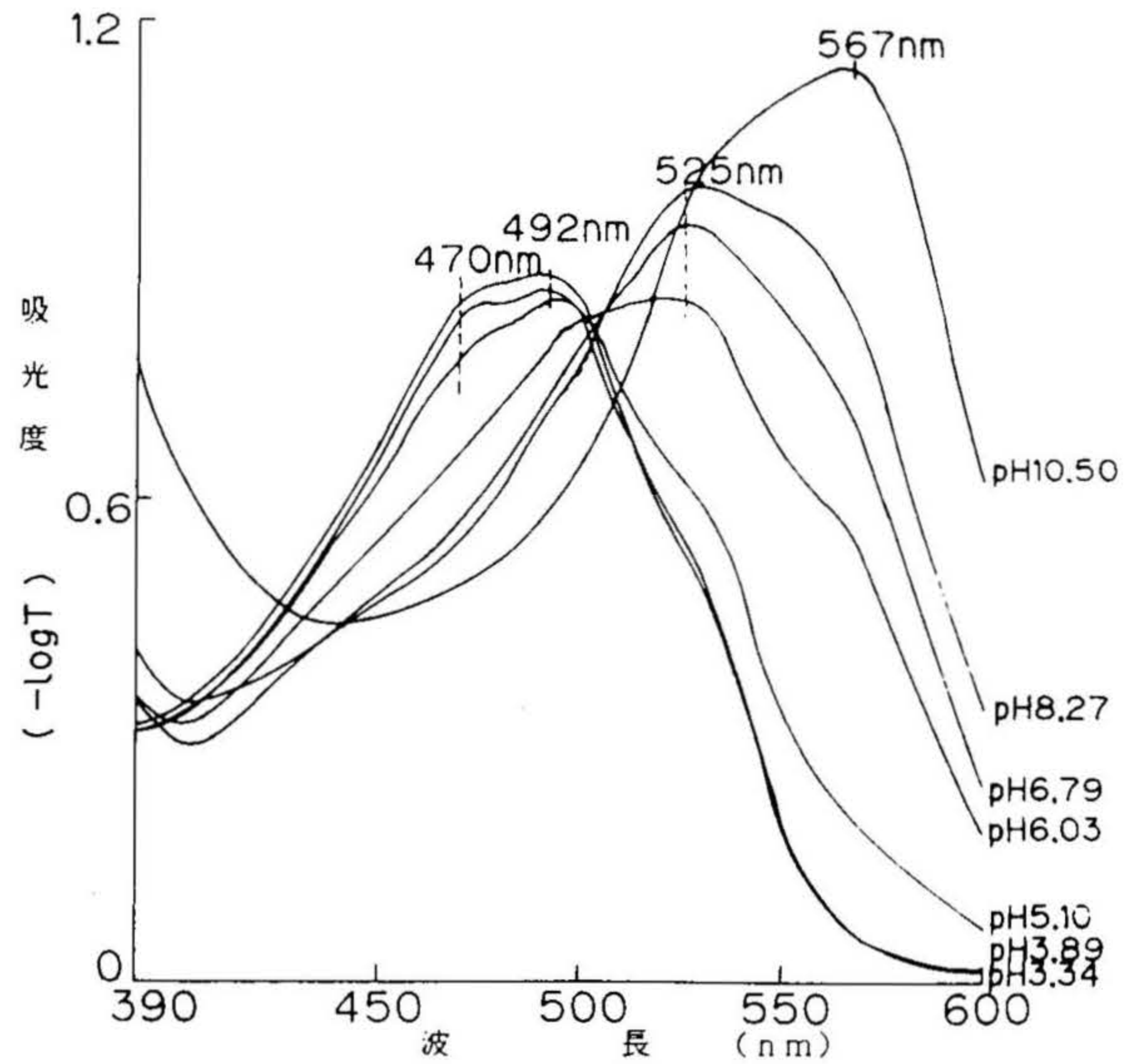


図 5 pH の異なるコチニール抽出液の可視部吸収スペクトルの特性波長曲線

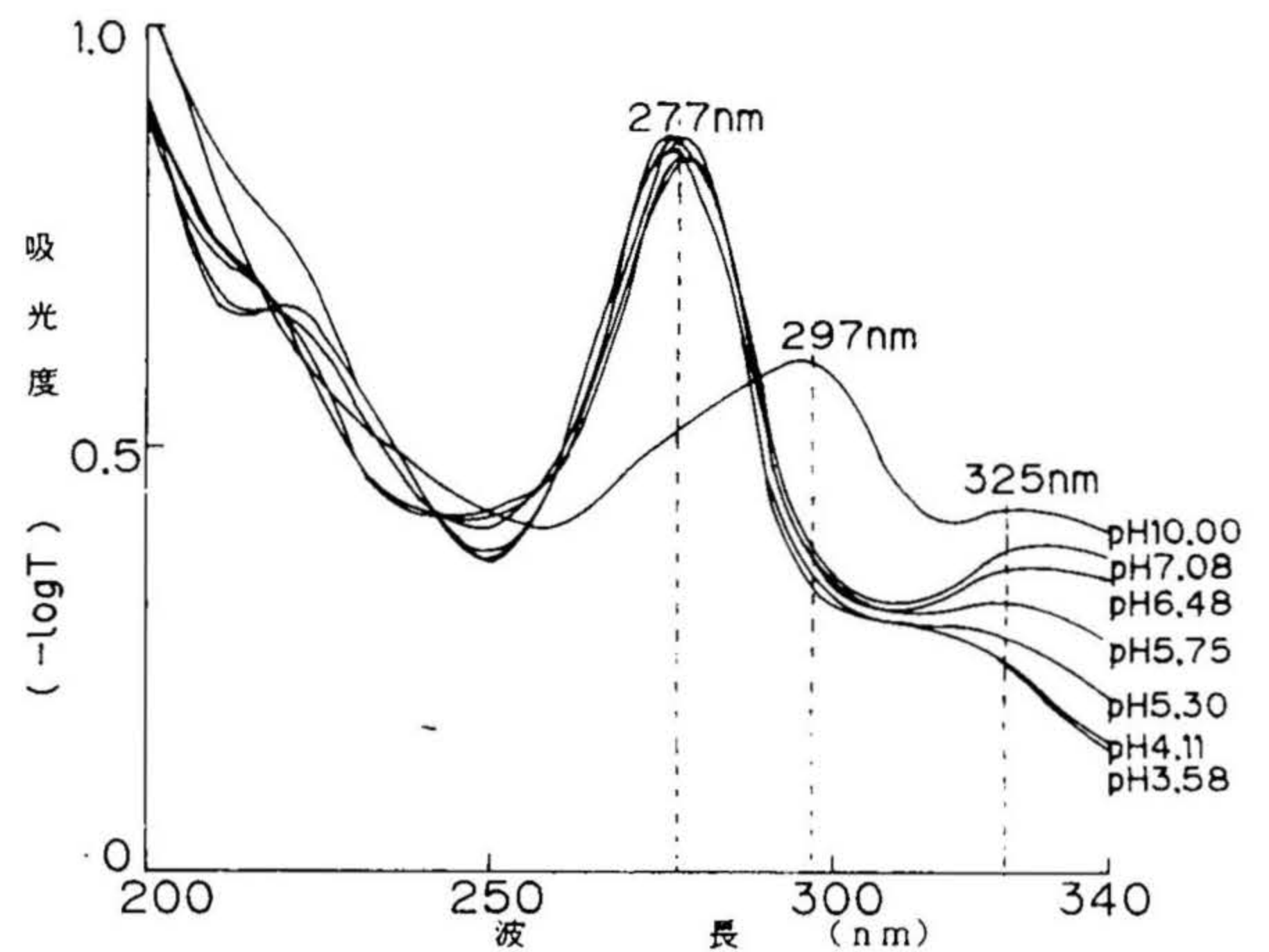


図 6 pH の異なるコチニール抽出液の紫外部吸収スペクトルの特性波長曲線

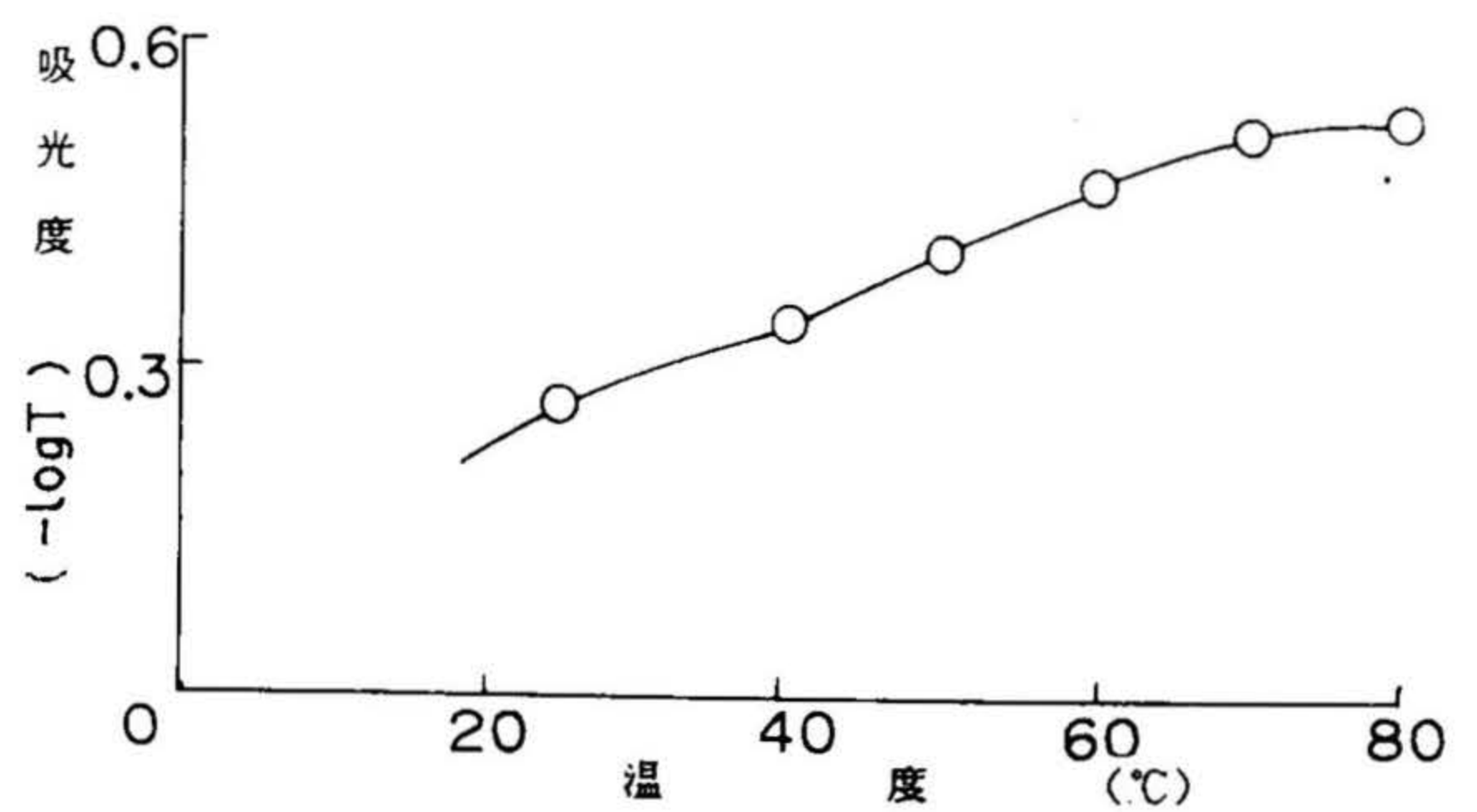


図 7 コチニール色素抽出温度と吸光度の関係

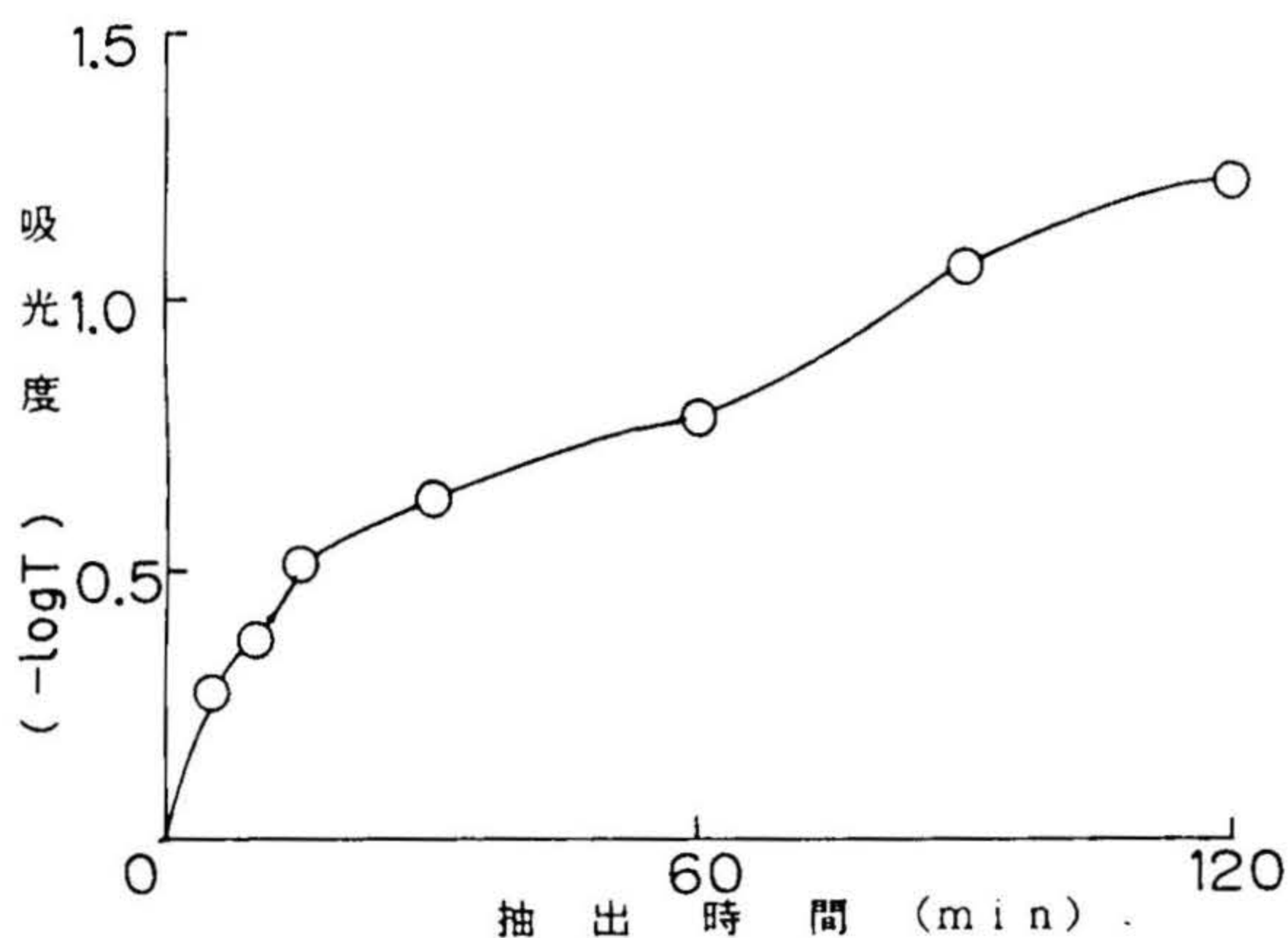


図8 コチニール色素抽出時間と吸光度の関係

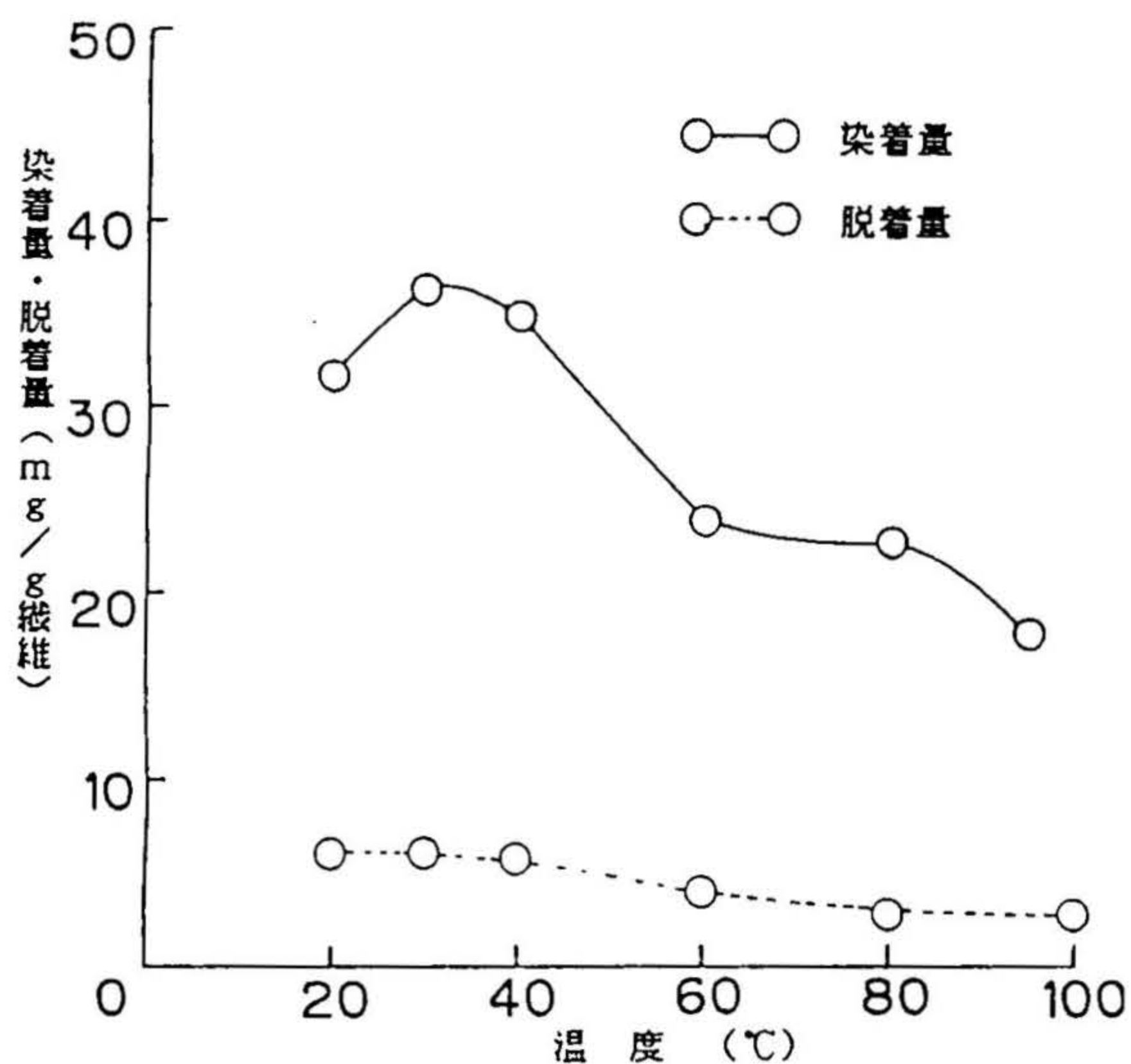


図10 コチニールの染色温度が絹繊維の染着量ならびに脱着量に及ぼす影響

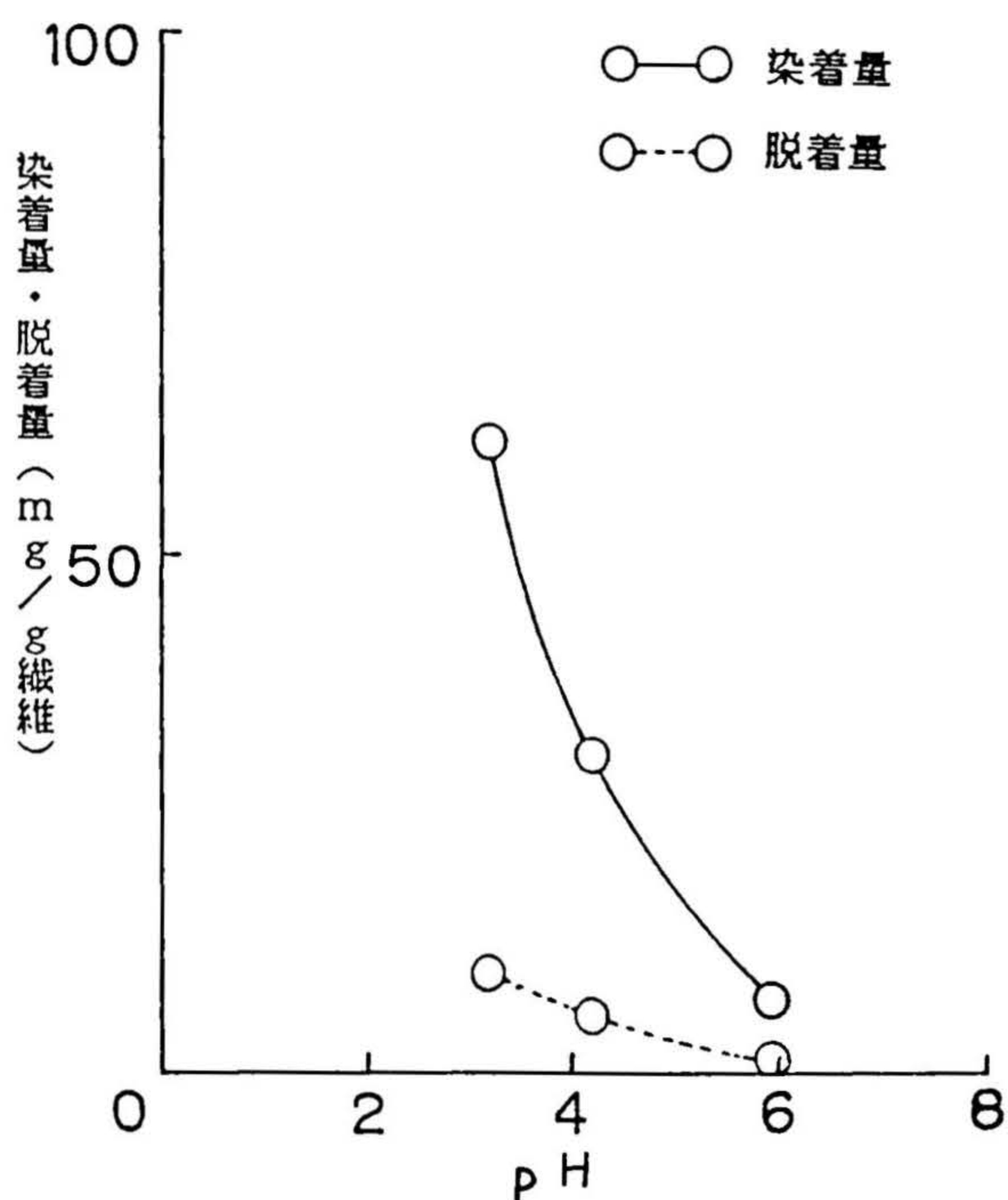


図9 コチニール染浴中のpHが絹繊維の染着量ならびに脱着量に及ぼす影響

したがって本研究ではコチニール色素の抽出は抽出温度を95°Cと一定にし、120分間抽出を行ったが、濃色染めを考慮すると、5g/l濃度以下の炭酸ナトリウム溶液を用いる短時間の熱抽出方法も必要となる。なおアルカリ抽出法の場合はできるだけ抽出温度を低くし、抽出後、直ちに抽出液を酸性に調製する。

#### 4.3 コチニール色素による絹の染色について

まず規定条件下で調製されたコチニール色素の染浴pHが絹の染着量および脱着量におよぼす影響についてみると、図・9に示すように、コチニール色素ではpH

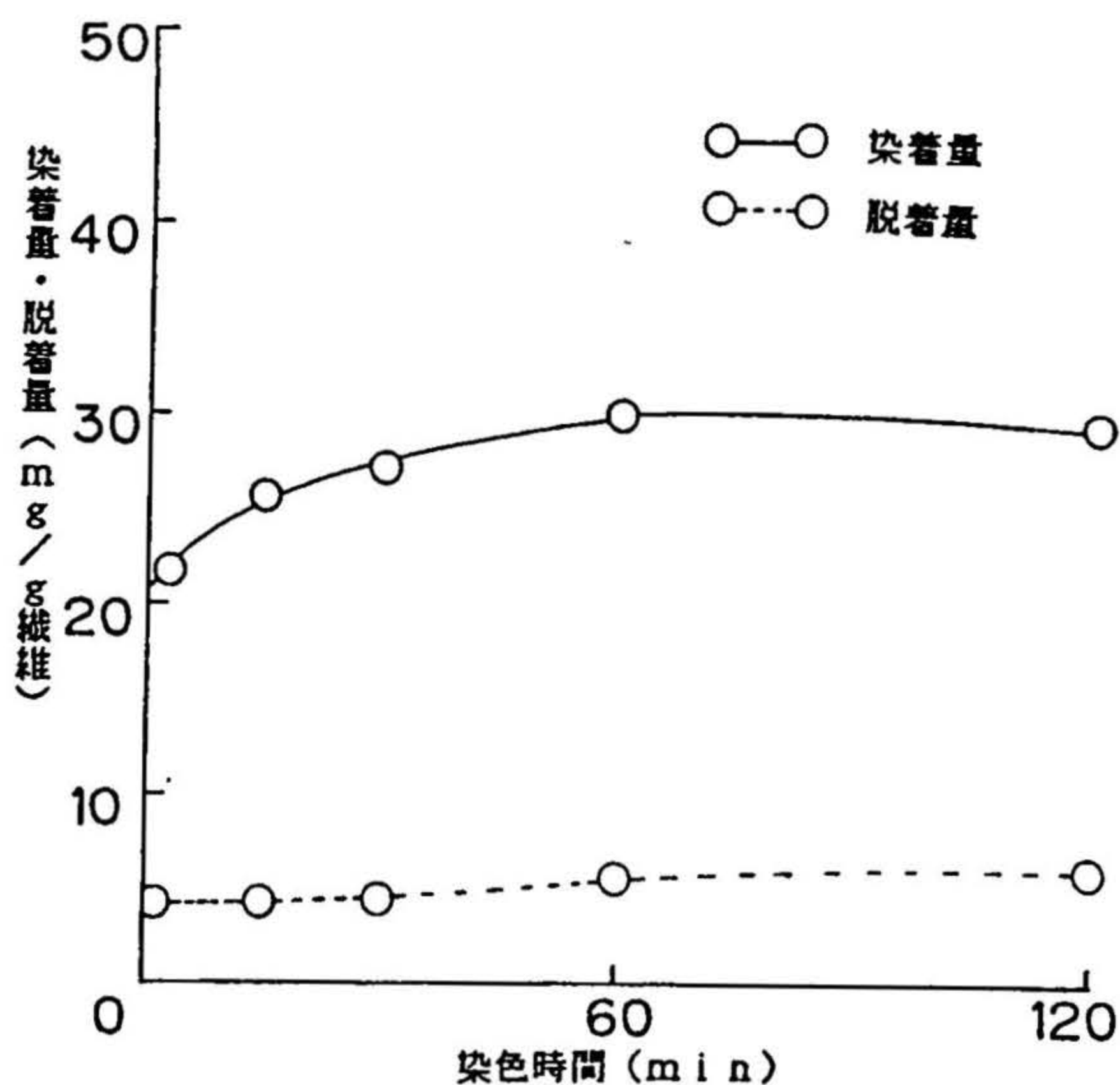


図11 コチニールの染色時間が絹繊維の染着量ならびに脱着量に及ぼす影響

3付近の染浴で最も高い染着量を示し、染浴のpHが中性側に移行すると、染着量が急激に低下することが認められる。

また染色絹からの色素の脱着量についてみると、染着量と同様に染浴のpHが中性側に移行するほど減少するが、色素の脱落の割合すなわち脱着率16%から20%と増し、pHが中性側に移行するほど色落ちしやすくなることが認められる。

つぎに上記と同様、コチニール色素抽出液を用い、染

色温度が絹の染着量および脱着量におよぼす影響についてみると、図・10に示すように、コチニール色素では30℃付近の染色温度で最も高い染着量を示し、色素の脱着量も染色温度が高くなるにつれてわずかに低下することが認められる。また色素の脱落の割合（脱着率）からみると、染色温度が高くなるにつれて4～5%減少する傾向が認められ、わずかに色落ちしにくくなることが認められる。

同様に染色時間がコチニール色素の絹への染着量および脱着量におよぼす影響についてみると、図・11に示すように、染着量は染色時間とともに増加し、60分間以上ではほぼ一定の値を示すことが認められる。また脱着量についてみると、染着量の増加にともなわずかに増す傾向が認められるが、色素の脱落の割合からみるとほとんど変化が認められない。

また染浴中の色素濃度がコチニール色素の絹への染着量および脱着量についてみる、図・12に示すように、染浴中の色素濃度を増すと、染着量は直線的な比例関係をもって増大することが認められる。一方、色素の脱着量についてみると、染浴中の色素濃度が増すにつれてわずかに多くなり、色落ちしやすくなる傾向が認められる。

このようにコチニール色素による絹の染色においては染浴 pH 3 付近、染色温度30℃、染色時間60分間以上で、最も高い染着量を示し、染浴中の色素濃度の増大にとも

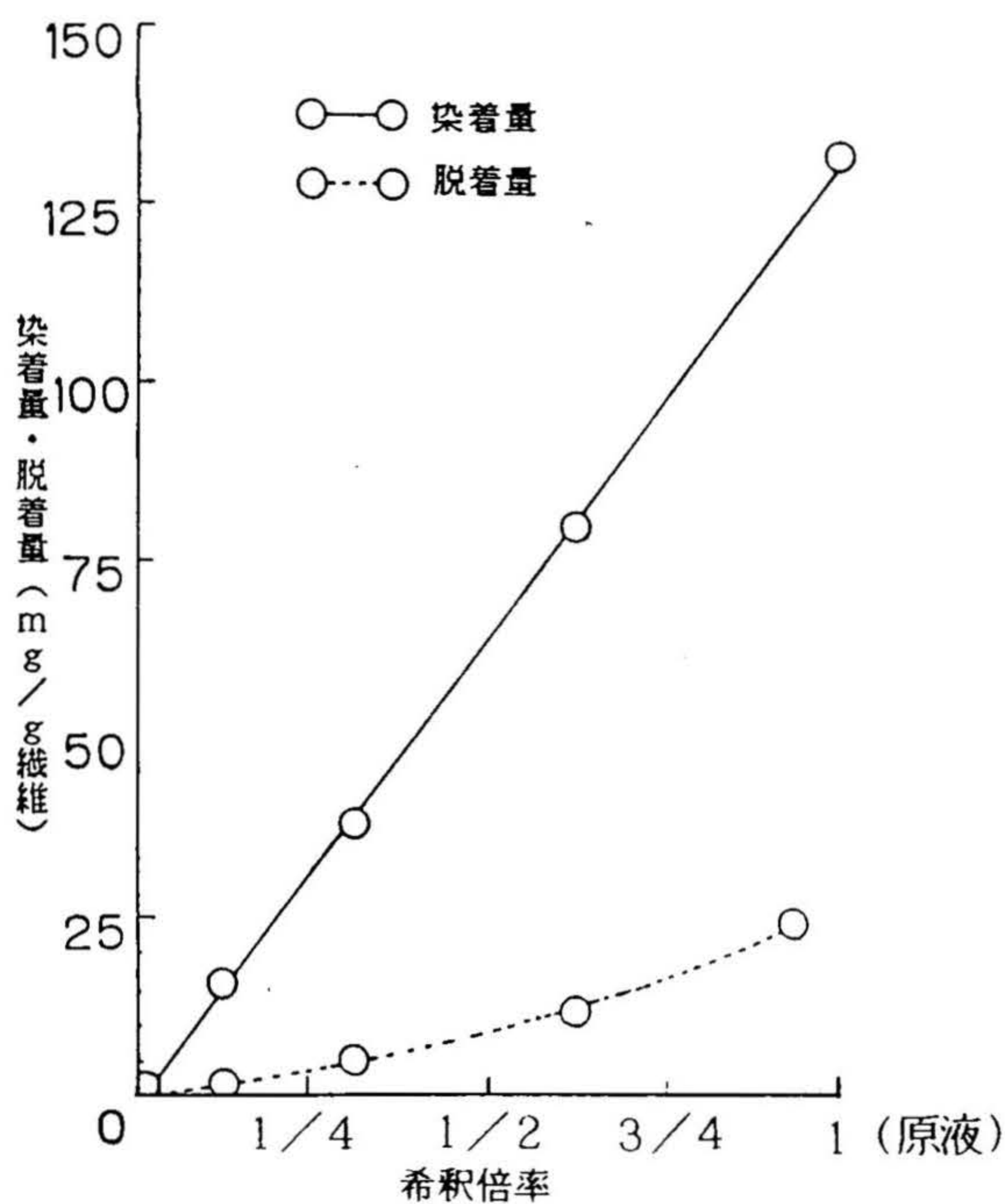


図12 コチニール染浴中の濃度が絹繊維の染着量ならびに脱着量に及ぼす影響

なって染着量が直線的な比例関係をもって増すことが認められる。

#### 4.4 コチニール色素の色止め効果について

コチニール色素による絹の染色においては色素特有の美しい赤色系の色相が得られるが、繊維基質に対する色素の結合が比較的弱く、特に濃色染めでは色落ちが見立つ場合が多い。そこで、コチニール色素特有の色相の変化をとまなわな色止め効果を目的として各種金属塩による後媒染を試みた。

まずまず、アルミニウム、鉄、銅、クロム、ストロンチウムおよびランタンなどの金属塩を用いたコチニール色素抽出液の紫外部ならびに可視部吸収スペクトルの特性波長曲線についてみると、図・13、14に示すように、すず (Sn) では277nm, 320nm, 475nm および497nm に、アルミニウム (Al) では285nm, 490nm, 517nm および547nm に、鉄 (Fe<sup>2+</sup>) では294nm および460nm

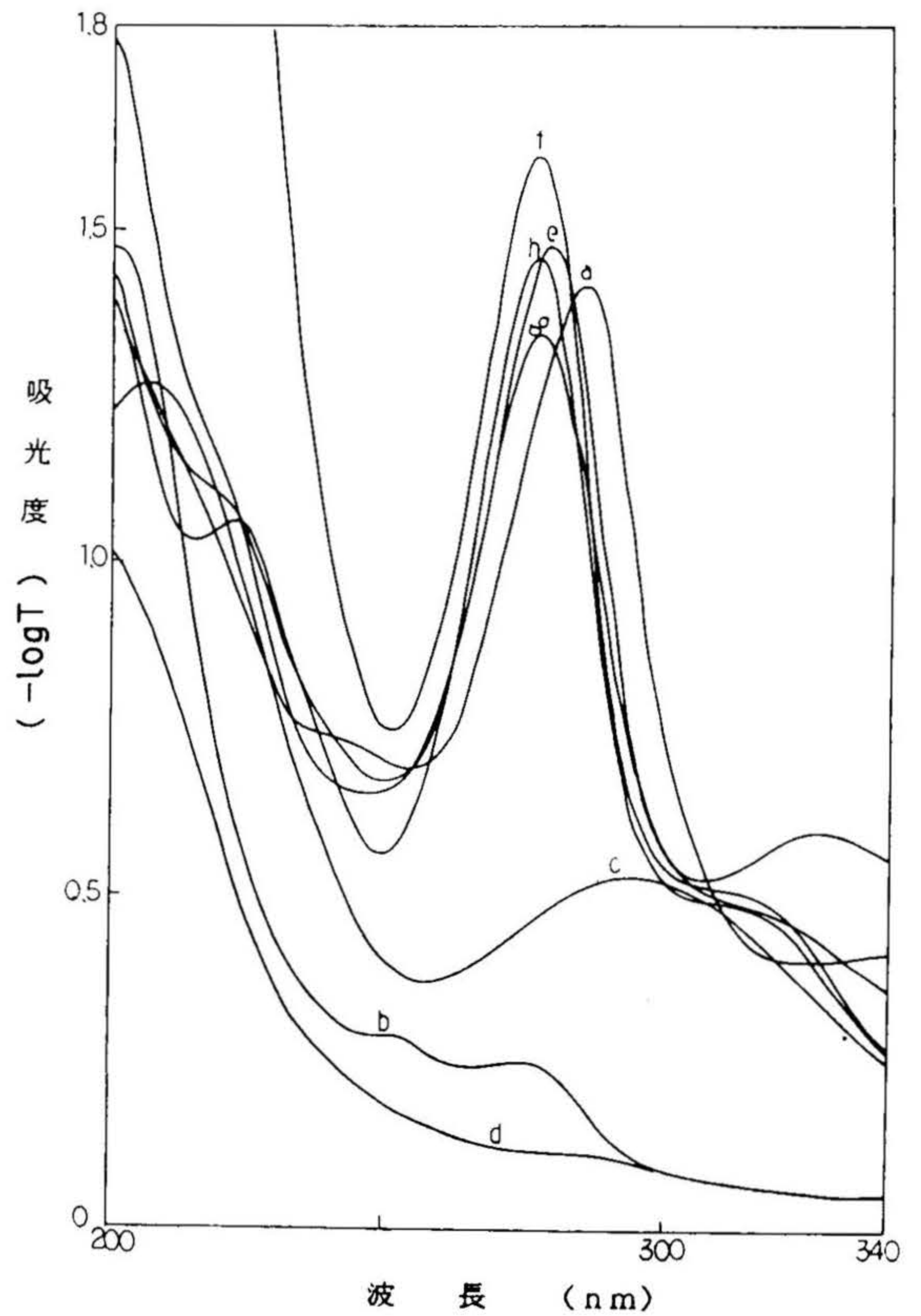


図13 媒染剤の種類がコチニール色素溶液の紫外部吸収スペクトルの特性波長曲線に及ぼす影響

媒染剤	a-Al	b-Cr	c-Fe	d-Cu	e-Sr	f-Sn	g-La	h-コチニール
波長 (nm)	285	250	206	275	220	277	278	221
		274	294		279	320	327	277
					320			315

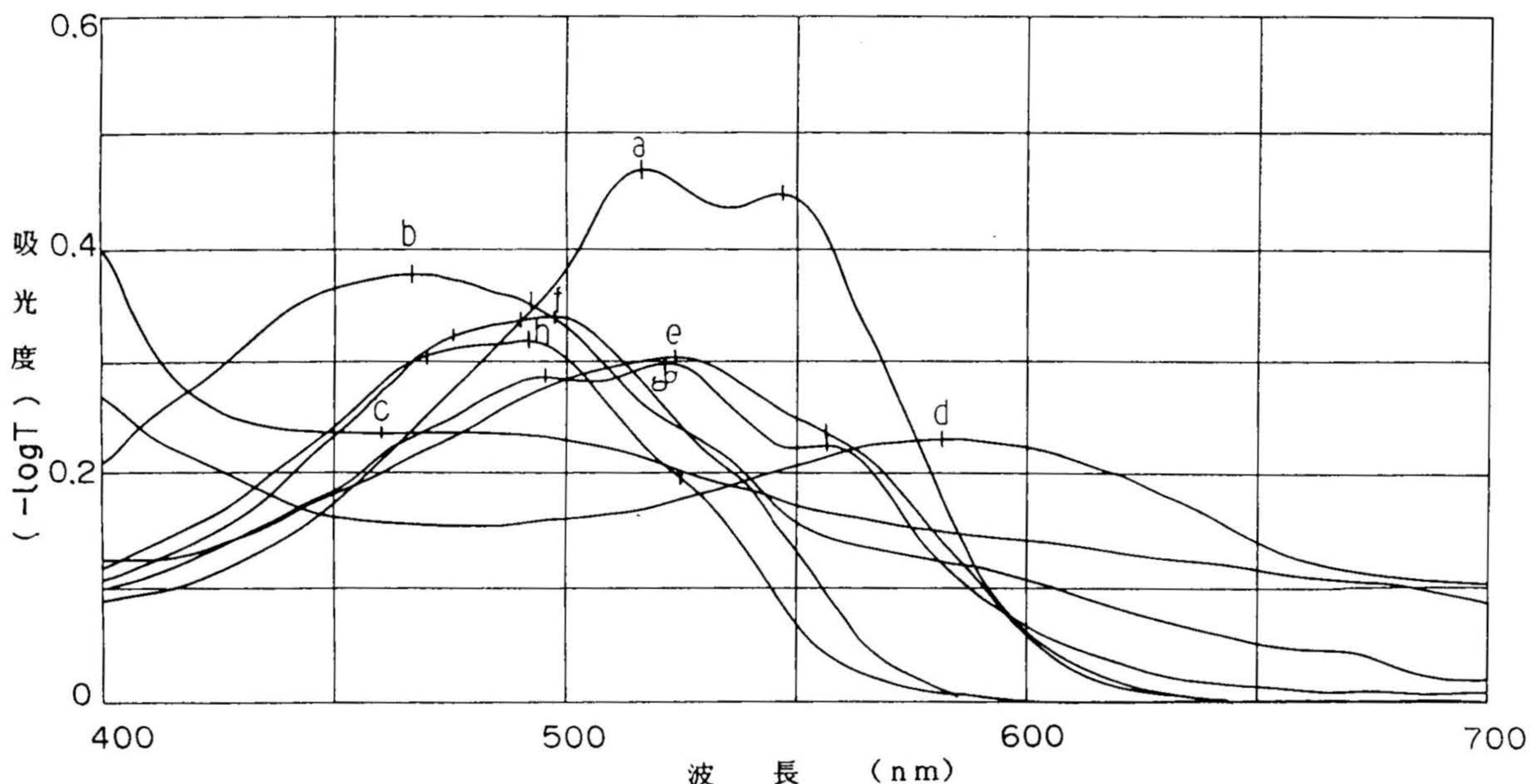


図14 媒染剤の種類がコチニール色素溶液の可視部吸収スペクトルの特性波長曲線に及ぼす影響

媒染剤	a-Al	b-Cr	c-Fe	d-Cu	e-Sr	f-Sn	g-La	h-コチニール
波長 (nm)	490	467	460	581	523	475	496	476
	517	493			557	497	521	492
		547					557	525

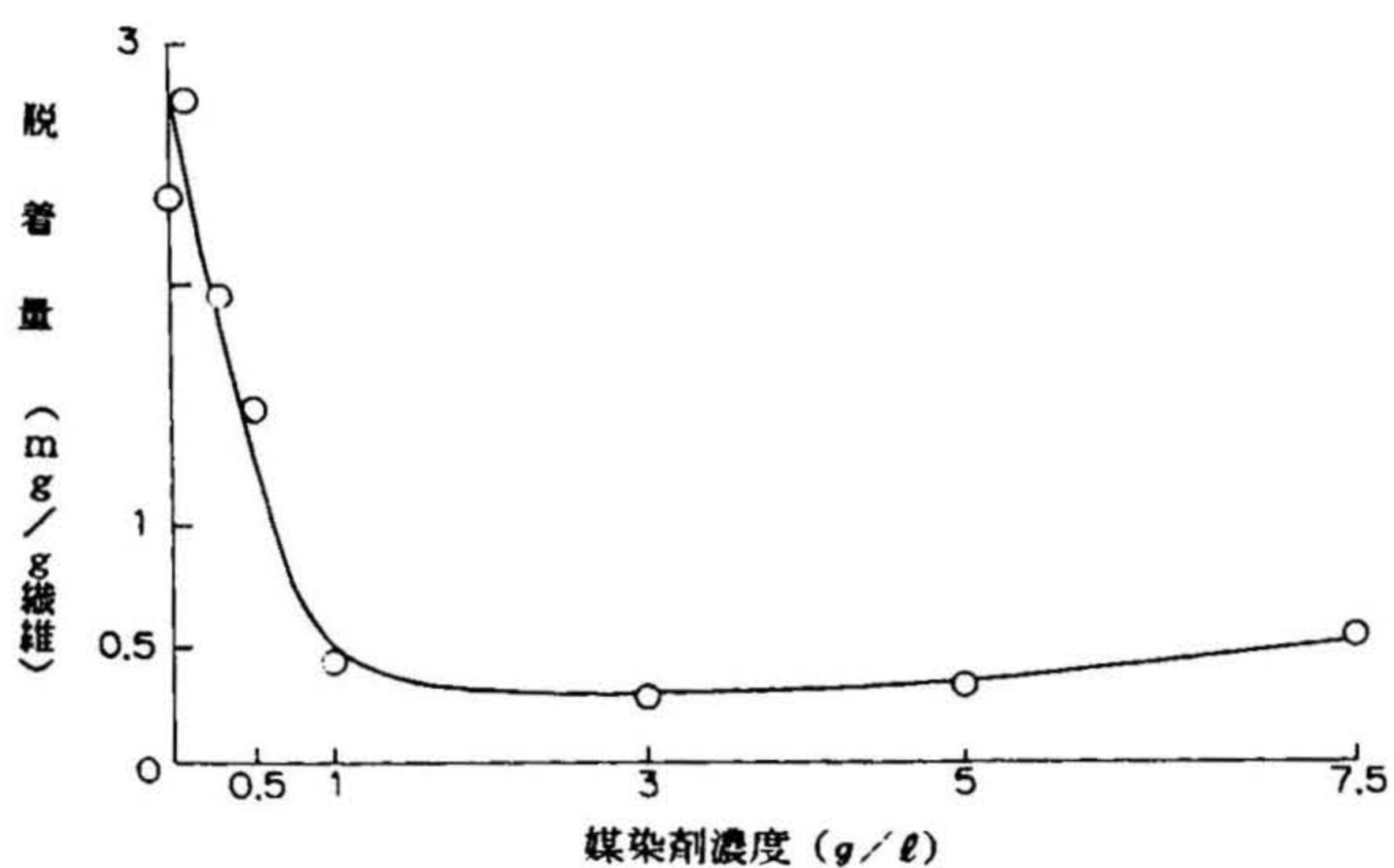


図15 媒染剤（塩化第二すず）濃度の異なるコチニール色素抽出液が絹繊維の脱着におよぼす影響

に、銅 (Cu) では275nmおよび581nmに、クロム (Cr) では250nm, 274nm, 467nm および493nm に、ストロンチウム (Sr) では279nm, 320nm, 523nm および557 nm に、またランタン (La) では278nm, 327nm, 496 nm, 521nm および557nm 付近にそれぞれ極大吸収波長を示し、すず塩を除く、他の金属塩ではコチニール色素特有の色相が複雑に変化することが認められる。

そこで塩化第二すずを媒染剤としたすず媒染（後媒染）を行い、媒染剤濃度がコチニール色素の脱着量におよぼす影響についてみると、図・15に示すように、塩化第二

すずの媒染剤濃度を増すと急激に色素の脱着量が減少し、1g/l以上の媒染剤濃度ですぐれた色止め効果が認められる。

以上のようにコチニール色素による絹の染色においては色素の結合が比較的弱く、色落ちしやすい欠点が認められるが、すず媒染（後媒染）によりコチニール色素特有の美しい色相を生かした色止め効果が明らかになった。また多色性色素としてのコチニール色素の特性を生かした媒染および色止め効果については今後の研究課題と考える。

### 5. 総括

コチニールは桃山時代にポルトガル人やオランダ人によって輸入され、豊臣秀吉が愛用した狸々緋（非常に鮮やかな濃い緋色）の陣羽織の染色に使用された。またコチニールは江戸末期には梔子果実で黄色に下染めした上に重ね染めされ、赤黄色から黄赤色などに染め上げる赤色系色素として使用されていた。

コチニール色素による染色は日本では絹染めが中心になっていたが、ヨーロッパでは古くから羊毛染めに用いられ、また綿染めではタンニンで下染めした後に用いられていた。

1) コチニール色素の紫外部ならびに可視部吸収スペ

クトルについてみると, 277nm, 310nm, 470nm, 495nm および525nm 付近にそれぞれ極大吸収波長をもつ特性波長曲線を示し, 極大吸収波長における色素濃度と吸光度との間には直線的な比例関係を示すことが認められる。

2) コチニール色素による絹の染色においては染浴 pH 3 付近, 染色温度30°C付近, 染色時間60分間以上で, 最も高い染着量を示し, 染浴中の色素濃度の増大にともなって染着量が直接的な比例関係をもって増すことが認められる。

3) 各種金属塩を媒染剤とするコチニール色素による絹の染色においてはそれぞれの媒染剤で色相に複雑な変化が認められるが, すす媒染ではコチニール色素特有の赤色系の鮮かな色相が得られ, 媒染剤濃度 1 ~ 5 g/l

で, 色素の脱落が減少し, すぐれた色止め効果が認められる。

## 6. 文 献

- 1) 山崎青樹: 草木染の事典 (東京堂出版) p.17,18,118, 119 (1984)
  - 2) 吉岡常雄: 天然染料の研究—理論と実際染色法 (光村推古書院) p.39,99,108,162,163 (1974)
  - 3) 上村六朗ほか: 日本染織辞典 (東京堂出版) p. 7, 86 (1979)
  - 4) 中江克己編: 染織事典 (泰流社) p.14,188 (1981)
  - 5) 神戸文子: 暮らしの色彩 (保育社) p.20~23 (1968)
- (平成5年10月12日受理)

## Summary

Cochineal was imported into Japan through Portuguese and Dutch in the Era of Momoyama, or in the latter half of the 16th century. Cochineal were used for dyeing for very brilliant scarlet antique coats worn over the armor, which were favored by Hideyoshi Toyotomi. Moreover, cochineal were used for reddish colorant for over-dyeing of yellow cloth dyed with a gardenia to get reddish yellow or yellowish red cloth.

In Japan, the dyeing with cochineal has been used for mainly silk fibers. However, In European countries, cochineal has been used for the dyeing of wool fibers from old times. For the dyeing of cotton fibers, the cochineal has been used after preliminary dyeing with tannin.

1) The cochineal colorant shows a specific wave length curve having a maximum absorption wave length at approximately 277nm,310nm,470nm,493nm and 525nm. A linear proportional relationship is recognized between a concentration of colorant and absorbency.

2) In the dyeing of silk fibers with the cochineal colorant, a highest dye uptake is recognized in the dyeing bath of approximately pH 3, at 30°C and for duration of dyeing time of longer than sixty minutes. It is recognized that the dye uptake increases in linear proportion to the concentration of colorant in the dyeing bath.

3) In the dyeing of silk fibers with cochineal colorant in combination with a variety of metallic salts as mordant, the hue depends on the kind of mordant. Tin mordant gives a brilliant reddish hue specific to the cochineal colorant. The highest dye uptake is recognized at the concentration of mordant of 3 - 5 g/l, at approximately pH 3, at a temperature of 60°C, for the duration of dyeing time of more than thirty minutes, where the removal of colorant decreases and the effect of a color fixing is recognized.