

バナジウムによる緑色染色の研究（第2報）

上垣 良信・中村 聖名・長谷川達也*

Green dyeing of wool fibers using vanadium(2nd report)

Yoshinobu UEGAKI, Masana NAKAMURA and Tatsuya HASEGAWA^{*1}

要 約

天然色素による染色は伝統産業として再認識され、根強く支持されている。特に、森林などの自然な印象を与える緑色への需要は、古くから現在においても非常に高い。しかしながら天然色素による染色のなかで緑色染色物は稀少で濃色がなく、耐光性も低い課題があった。

これらの課題を解決すべく、従来の鉄に代わる発色補助剤（媒染剤）として、バナジウムを利用する方法について研究を行った。本報では実用化のため染色排水毒性についても考察した。バナジウムを媒染剤とした第1報のクチナシグリーン染色は、耐光性について若干向上が見られたが濃色効果の高いものではなかった。ポリフェノールとバナジウムの反応に着目し、濃度 5×10^{-3} mol/L バナジウム先媒染ウールを濃度 50 % owf におけるヤシャブシを用いた染色を試みた。その結果、天然色素における染色において初めて明度の低い濃緑色な染色ができた。さらに、この染色物は高い耐光堅ろう度が確認された。また、高濃度 100×10^{-3} mol/L 先媒染ウールにおけるヒト肌への皮膚刺激性が蒸留水と同程度であり、従来媒染剤使用量の 1/10 程度である濃度 5×10^{-3} mol/L バナジウム先媒染ウールの皮膚刺激性も低いと考えられた。得られた成果をもとに、ストール等の製品開発も行った。

1. 緒 言

近年、植物由来の天然染料は、化学染料ほどの多様な色相と鮮やかな色彩は得られないが、目的色の発色団を合成する化学染料と異なり、植物に含まれる様々な成分による彩度の低い色合いが魅力である。この色合いは、伝統産業として藍を始め再認識されており、根強く使用されている¹⁾。古来からも天然染料によって多くの色彩が染色されてきたが、特に緑色染色を実現するには、藍のような青色染料で染めた後、黄色染料で重ね染めをして緑色に発色させる方法をとっており、単一色素での染色も含めて濃い緑色染色を実現することは困難であった²⁾。濃い緑色については、古濱が膨大な点数の天然染料染色物における色彩的特徴を解析しており、緑色系染色物で明度の低い鈍い緑色がないと考察している³⁾。

そこで本研究では、バナジウムを従来からの鉄に代わる新しい発色補助剤とし、濃緑色に染色する方法について検討した。

2. 実験方法

2-1 バナジウム媒染剤の選定方法

媒染剤となるバナジウム化合物について、4 価バナジウム化合物である硫酸バナジル及び 5 価バナジウム化合物で

ある酸化バナジウムの毒性評価を実施して媒染剤を選定した。毒性評価は JIS K 0102:1998「工場排水試験方法」の魚類に対する急性毒性試験の項に準拠した方法で 48 時間止水式とした。硫酸バナジル及び酸化バナジウムを、それぞれ脱塩素水道水で 0.05, 0.5, 5.0, 50 及び 500 mg/L に調製し、5 L (24 ± 1 °C) ガラス製容器で、ヒメダカ (*Oryzias latipes*, 全長 2.2~2.5 cm, 体重 0.08~0.13 g) 7 尾/各試験区を無給餌で室内灯照明 (16 時間明/8 時間暗) 下、暴露期間中緩やかなエアレーションを実施する環境で行った。試験液は 48 時間攪拌、ガラス繊維フィルター (GB-140 孔径 0.4 μ m、東洋濾紙) で吸引ろ過した。観察は暴露開始 24 及び 48 時間後の死亡を観察した。水質は溶存酸素濃度、pH を 500 mg/L 区及び対照区について暴露開始時及び終了時に測定した。また、全個体が死亡した場合はその時点で測定した。

2-2 染料の選定方法

ポリフェノール含有量を参考に天然染料を選定するため、天然染料ゴバイシ (藍熊染料(株), 五倍子, 50 g/L) 及び天然染料ヤシャブシ (誠和化工, やしゃ, 50 g/L) を小型の回転式ポット染色試験機である MINI COLOUR (株) テクサム技研) を用いて蒸留水で抽出した (浴比 1:20, 100 °C, 1 時間)。それぞれの総ポリフェノール量 (没食子酸換算値) は ISO 14502-1 Determination of substances characteristic of green and black tea - part1 に準拠して定量し

* 山梨県富士山科学研究所

た。抽出液は 0.4 mol/L 炭酸ナトリウム溶液を 5 mL 添加し、50 °C で 5 分間加熱した。発色した試料について分光光度計を用いて測定波長 765 nm の吸光度を測定した。没食子酸を標準物質とし、10, 20, 40, 60 及び 80 mg/L となるように調整した水溶液を標準系列試料として上記操作を行い、検量線として定量した。

2-3 ウールの先媒染及び染色

媒染及び染色も MINI COLOUR を用いた（浴比 1:20, 100 °C, 1 時間）。媒染は 5×10^{-3} mol/L の硫酸バナジル、染料は 50 % owf で天然染料ヤシヤブシ（粉碎なし）を用い、ウール（2/32, 10 g）を後染色した。前処理として予め沸騰水中でウールを膨潤させた。

2-4 消費性能試験方法

染色後の試験系における各種堅ろう度試験については、以下の JIS 法に準じて実施した。

水堅ろう度 : JIS L 0846

洗濯堅ろう度 : JIS L 0844

汗堅ろう度 : JIS L 0848

ドライクリーニング堅ろう度 : JIS L 0860

摩擦堅ろう度 : JIS L 0849

耐光堅ろう度 : JIS L 0843 (A 法, 第 3 露光法)

2-5 色彩評価

染色後におけるウールの色彩は、分光測色計 (SD-6000, 日本電色工業 (株)) で数値化し、色彩管理ソフト (Color Mate Pro, 日本電色工業 (株)) の L*a*b* 表色系で評価した。

2-6 皮膚への安全性評価方法

100×10^{-3} mol/L のバナジウム先媒染ウール（2 本 32 番手）の肌に対する刺激性評価について 24 時間閉塞ヒトパッチ試験を実施した。

貼付する被験者は年齢 18 歳以上の健全な日本男性及び女性からなる 23 名とし、貼付部位は背部（傍脊椎部）とした。パッチテストユニットは Finn Chamber (EPITEST, Finland) on Scanportape (NORGESPLASTER, Norway) を用い、検体及び対照物質の 24 時間閉塞貼付とした。対照物質には生理食塩水、注射用蒸留水（株式会社大塚製薬工場）、白色ワセリン（日興リカ株式会社）を適量用いた。

判定方法はユニット除去 30~60 分後（貼付 24 時間後）及び貼付 48 時間後（除去後 24 時間後）に、判定基準（表 1）及び皮膚刺激指数（表 2 参照データ）に従い、皮膚科医師が判定した。皮膚刺激指数の算定方法は、24 時間後と 48 時間後の判定において、強い方の反応に評点を与え、各被験物質の評点総和を被験者数で除した値を百分率で表現した。

$$\text{皮膚刺激指数} = \text{評点総和} / \text{被験者数} \times 100$$

表 1 判定基準

	評点	反応
—	0.0	反応なし
±	0.5	わずかな紅斑
+	1.0	明らかな紅斑
++	2.0	紅斑+浮腫, 丘疹
+++	3.0	紅斑+浮腫・丘疹+小水疱
++++	4.0	大水疱

表 2 皮膚刺激指数

(化粧品品の皮膚刺激指数による分類)

皮膚刺激指数	1985年度の分類	1995年度の分類
5.0以下		安全品
5.0~15.0	15.0以下安全品	許容品
15.0~30.0	許容品	要改良品
30.0~60.0	要改良品	30.0以上危険品
60以上	危険品	

須貝哲郎, 化粧品科学, Vol. 19, 臨時増刊, 49-56(1995)

3. 結果及び考察

3-1 バナジウム溶液のヒメダカへの毒性

表 3 に硫酸バナジル溶液、表 4 に酸化バナジウム溶液におけるヒメダカへの毒性試験の結果を示す。表より 48 時間半数致死濃度 (48hr LC₅₀) は硫酸バナジル溶液が 50 ~500 mg/L, 酸化バナジウム溶液が 5.0~50 mg/L (設定濃度) であった。5 価の酸化バナジウムは、触媒や鉄鋼材料添加剤として工業的に広く利用されているが、毒性が高いため媒染剤として不適であると判断した。

山梨県富士北麓地域の湧水・地下水または水道水に含まれるバナジウムも、高いもので濃度が約 0.1 mg/L であるが 5 価の酸化バナジウムが溶けている。バナジウムは 2 ~5 価の原子価を持つ多原子価の元素である。染色や染色の補助剤（媒染剤）として用いるために安定的に使用できるものは 4 価と 5 価の化合物しかなく、5 価の酸化バナジウム溶液では、ウールが桃色に発色するため、色相及び毒性の観点から 4 価硫酸バナジル溶液が緑色の染色に適していると考えられる。しかしながら 4 価の硫酸バナジル溶液は下水道排除基準のように、適切な濃度となる排水濃度についての参考指標がないため、銅の基準を参考に毒性評価について考察を行った。

銅の魚類に対する急性毒性試験 48 hr LC₅₀ は 2.4 mg/L である⁴⁾ことから、硫酸バナジル溶液を染色に利用するとき、ヒメダカへの毒性から考えると、銅溶液で実施している濃度の約 21~210 倍の範囲における濃度を越えない処理液での利用が望ましいと考えられる。

染色排水は植物染料を含む液であり、有機物と金属の複合体としての毒性評価も必要になってくると考えられる。本試験における媒染剤の排水以外にも、BOD を含めた染色排水の総合的な安全性を調べる必要があると考えられる。

表3 硫酸バナジル水溶液中でのヒメダカ累積死亡率と水質測定結果

試験区 (mg/L)	累積死亡率 (%)		溶存酸素濃度 (mg/L)		pH	
	24時間	48時間	開始	終了時	開始	終了時
対照区	0	0	8.5	8.5	7.7	7.7
0.05	0	0	/	/	/	/
0.5	0	0	/	/	/	/
5	0	0	/	/	/	/
50	0	0	/	/	/	/
500	100	100	8.3	6.6*	4.4	3.4*

*全個体死亡確認時に測定した値

表4 酸化バナジウム水溶液中でのヒメダカ累積死亡率と水質測定結果

試験区 (mg/L)	累積死亡率 (%)		溶存酸素濃度 (mg/L)		pH	
	24時間	48時間	開始	終了時	開始	終了時
対照区	0	0	8.5	8.5	7.7	7.7
0.05	0	0	/	/	/	/
0.5	0	0	/	/	/	/
5	0	0	/	/	/	/
50	29	86	/	/	/	/
500	100	100	8.4	8.4*	3	3.1*

*全個体死亡確認時に測定した値

既報⁵⁾において、硫酸バナジル濃度 $30 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \sim 300 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 溶液だけでウールを緑色染色することができていた。染色加工業者が 5 kg のウールを染色するとき、一般的に浴比 1:20 で 100 L の水が必要となる。実際には希釈槽等排水処理装置によって適正に処理されることになる。仮に $100 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の硫酸バナジル溶液の場合、硫酸バナジルを無水物（分子量 163）として計算するとヒメダカの 48 hr LC₅₀ 50~500 mg/L 以下にするためには 1000 倍希釈が必要となってくると計算できる。硫酸バナジルを媒染剤としてポリフェノール成分である天然染料ゴバイシ（五倍子, *Rhus javanica*）で濃黒色染色（濃度 50% owf）するとき、硫酸バナジル濃度は $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ で十分であり、この濃度は緑色染色用の従来媒染剤である鉄化合物における約 1/10 の濃度に相当する。また、ゴバイシ濃度を 25% owf に下げると緑味を帯びた染色となることが明らかとなっている¹⁾。これらのことから、排水濃度やコストが高くなり、媒染後に着色する $30 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以上の高濃度における硫酸バナジル溶液を用いることは望ましくない。実用上はゴバイシ等の天然染料の発色補助剤として $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \sim 30 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 程度の濃度で用いることが有効であると考えられる。

バナジウムはゴバイシのポリフェノール成分と反応して緑色から黒色に発色し、繊維上にはバナジウム錯体を形成すると考えられる。ゴバイシ染色では黄色系が強い緑色であり、濃度を高くしていくとくすんだ茶色味を含む緑色を経て黒色染色される。この色合いは深緑色とは言い難い色合いである。また、ゴバイシ染色では独特の臭気が残留する問題点もあった。そこで、ゴバイシと同じくタンニン（ポリフェノール成分）をゴバイシの半分程度含むゴバイシ代用とされてきたヤシャブシ（夜叉五倍子, *Alnus firma*）に着目し、緑色染色を検討した。

3-2 繊維上バナジウム錯体の色相に及ぼすポリフェノール成分の影響

表5に天然染料ゴバイシと天然染料ヤシャブシに含まれるポリフェノール成分量の比較結果を示す。

表より、ヤシャブシはゴバイシの 45% 量に相当するポリフェノールを含んでいた。既報⁶⁾において、ゴバイシの濃度 25% owf で染色したウールが濃黒色にならずに緑色味を帯びていたことを示した。これらのことからヤシャブシによる染色濃度を 50% owf として緑色染色を試みた。

表5 天然染料ゴバイシと天然染料ヤシャブシに含まれるポリフェノール成分量の比較

	定量値 (g/L)	標準偏差 (n=3, g/L)	定量下限値 (g/L)
ゴバイシ抽出物	10	1	0.4
ヤシャブシ抽出物	4.5	0.2	0.2

図1から図4に染色時の様子や染色排水について示す。硫酸バナジルで先媒染し、淡い黄緑色に着色したウール糸は、ヤシャブシのポリフェノールとバナジウムの錯体を形成して濃緑色に染まったものと考えられる。

バナジウム錯体は電子スピン共鳴法（ESR）により、現在その構造推定や発色反応機構の解明を進めている。



図1 天然染料ヤシャブシとバナジウム先媒染ウール



図2 天然染料ヤシャブシ（粉砕なし）染色の様子



図3 天然染料ヤシャブシ染色後の濃緑色ウール糸
(乾燥前)



図4 天然染料ヤシャブシ染色後の染色排水
左) ヤシャブシ 50 % owf 加熱後の排水
右) 5×10^{-3} mol/L バナジウム先媒染ウールの 50 % owf ヤシャブシ染色後における染色排水

3-3 バナジウム先媒染-天然染料ヤシャブシ染色における染色堅ろう度

表6に 5×10^{-3} mol/L バナジウム先媒染ウールを 50 % owf ヤシャブシ染色したウール糸の耐光試験結果について、色彩・色相を $L^*a^*b^*$ 値、露光前後の色差 $\Delta E^*(ab)$ で示す。濃い緑色については、古濱が膨大な点数の天然染料染色物における色彩の特徴を実際に解析しており、緑みがかかった色で、 L^* 値が 20 以下のような明度の低い鈍い緑色がないと考察している³⁾。また、これらの従来の染色物で耐光性の高いものはほとんどない。

表は天然染料での染色にもかかわらず耐光性が高く、 L^* 値も 22~24 の範囲で低明度であることを示し、 a^* が一で b^* が+、かつそれぞれ小さな値であることから、目

的とした濃緑色染色ができたことを示した。

耐光試験の露光前後における色差 $\Delta E^*(ab)$ 値 0.92 は AA 級許容差 0.8~1.6 の範囲で、色の隣接比較においてわずかに色差が感じられるレベルであり、一般的な測色機の器差を含む許容色差と言われている⁷⁾ 範囲に収まっている。事例では防衛庁規格や警察庁規格等の比較的厳密な出荷検査の社内規格や規定に用いられるレベルと言われており⁷⁾、天然染料染色において従来にない耐光性の高さであることが明らかとなった。

表7に硫酸バナジル 5×10^{-3} mol/L 先媒染-天然染料ヤシャブシ 50 % owf 染色したウール糸の各種染色堅ろう度試験結果について示す。

湿摩擦堅ろう度の向上は見られなかったが、それ以外の堅ろう度は良好であった(変退色及びドライクリーニング 5 級, 汚染 4~4-5 級, 乾摩擦 3 級)。特に耐光試験の目視判定においても 4 級以上であることは、本手法による染色方法の一番の特徴であると考えられる。

表6 耐光性評価

	L^*	a^*	b^*	$\Delta E^*(ab)$
耐光試験露光前	22.58	-2.92	5.66	
耐光試験露光後	23.47	-2.97	5.87	0.92

3-4 100×10^{-3} mol/L のバナジウム先媒染ウールの 24 時間閉塞ヒトパッチ試験

24 時間閉塞ヒトパッチ試験の結果、対照物質の生理食塩水と白色ワセリンの皮膚刺激指数は 0 であった。一方、 100×10^{-3} mol/L の硫酸バナジルで先媒染したウール糸の皮膚刺激指数は 2.2 であった。これは対照物質の注射用蒸留水と同じ値であった。この値を参考にすると、化粧品における皮膚刺激指数による分類においても安全品 (5.0 以下) に分類される。

媒染剤としては 100×10^{-3} mol/L より低い 5×10^{-3} mol/L 程度の濃度で処理することから、バナジウムによる刺激は 2.2 より小さいと期待される。これらのことから、バナジウム先媒染ウールをストール等の皮膚に接触する製品に使用しても皮膚刺激性は相当低いものと考えられた。

表7 ヤシヤブシ染色したバナジウム先媒染ウールの堅ろう度

先媒染剤		V ^{a)}		V ^{a)}
天然染料		ヤシヤブシ ^{b)}	ヤシヤブシ ^{b)}	
	L*	22.58	46.11	67.99
	a*	-2.92	8.51	-4.64
	b*	5.66	26.66	19.72
洗濯 JIS L 0844 (A-2法)	変退色	5	5	5
	汚染(ウール)	4-5	4	4-5
	汚染(コットン)	4-5	4-5	4-5
汗(酸性) JIS L 0848	変退色	5	5	5
	汚染(ウール)	4	3	4-5
	汚染(コットン)	4-5	3	4-5
汗(アルカリ) JIS L 0848	変退色	5	5	5
	汚染(ウール)	4	3	4-5
	汚染(コットン)	4-5	3	4-5
ドライクリーニング JIS L 0860 (A-1法)	変退色	5	5	
	汚染(多織布)	5	5	
摩擦 JIS L 0849 (摩擦試験機 II 形法)	乾	3	3	4-5
	湿	2	2-3	4-5
耐光 JIS L 0843 (A法, 第3露光法)		≥ 4	< 3	< 3

a) バナジウム先媒染処理 : 5×10^{-3} mol/L. b) ヤシヤブシ染色濃度 : 50 % owf.



図5 試作したストール



図6 試作したクッション (苔の質感)

4. 結言

バナジウム 5×10^{-3} mol/L で先媒染し, 天然染料ヤシヤブシ 50%owf で染色したウールは従来にない低明度な濃緑色に染まり耐光試験において4級以上を得た.

バナジウム 100×10^{-3} mol/L で処理したウール糸において, ヒトの肌への刺激性は蒸留水と同程度に低いものが確認され, ストール等の製品開発を行った. また, 魚類への水性毒性試験結果から排水の安全な設計についても検討した. これら結果, バナジウムを新規な媒染剤(発色補助剤)として, 耐光性の高い濃緑色染色を天然色素による染色物で初めて可能とすることができた.

5. 謝辞

商品化(図5)にご協力いただきましたフジチギラ

(株)及び苔の質感を織りで表現したクッション(図 6, cocioroso コシオロッソ)の試作品作製にご協力いただきました(有)田辺織物に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 山本勝博：身近な植物のクロロフィルによる緑色染め，
化学と教育，Vol.44 (3)， p.188-190 (1996)
- 2) 松本道子，石川彰彦：アントシアニン色素を利用した
緑染め，繊維学会誌，68(8)：229-232 (2012)
- 3) 古濱裕樹：CIELAB 色空間から考察した天然染料の色彩的特徴，
繊維製品消費科学，Vol.54 No.12， p.49-56 (2013)
- 4) 山本義和：水生生物と重金属[1]銅， p.144 (2003)
- 5) 上垣良信，渡辺誠，佐藤哲也，小泉雅子，長谷川達也：
バナジウムによる緑色染色の研究(第1報)，平成25年度山梨県富士工業技術センター 業務・研究報告， p48-51 (2013)
- 6) 上垣良信，渡辺誠，尾形正岐，小泉雅子，長谷川達也：
バナジウム媒染による繊維の濃黒色化に関する研究(第2報)，
平成24年度山梨県富士工業技術センター 業務・研究報告， p29-34 (2012)
- 7) 日本電色工業(株)：「色の許容差の事例 色と光の知識 (カラーストーリー)」
http://www.nippondenshoku.co.jp/web/japanese/colorstory/08_allowance_by_color.htm (2014/9/25 アクセス)