

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 15 号

2004年3月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 15 号

2004年3月

葆光

(ほうこう)

中国の莊子の言葉で、

- * 光を永遠にたやさない
- * 良い習慣・技術・品質・芸術等をいつまでも保存する
- * くめどもつきず
- * 法灯を永久に消さない

等、有意義な意味をもちます。

目 次

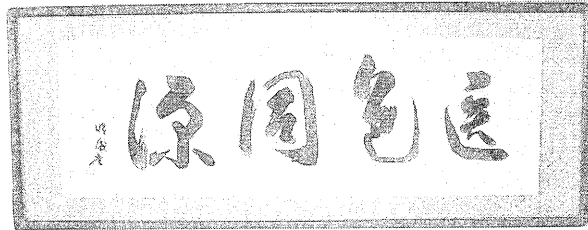
「色と薬」	1
-------------	---

論 文

植物による緑色染めの研究	7
麓 泉	
インド藍とイサチンを原料とするインジルビンの合成（その3）	23
——生成インジルビンの確認（修正と補充）について——	
曾根 健夫	
絹繊維に関する研究（その6）	33
高橋 重三	

「色 と 薬」

中国に医食同源という有名な訓えがある。筆者は幸いにも当財団の事務局長としてこの十数年間、植物染料に関する科学的研究に深く関与してきたため、この訓えに強い関心を抱くようになった。そしていつしか医食同源という中国医学の言葉が耳に入ると筆者の頭脳は即座に反応し医食同源の食の一文字が打ち消され、代わりに色の文字が浮かんで「医色同源」と変化するようになった。それ程、色と医との関係が筆者の頭の中で大きな問題として印象づけられたのである。



そこで、筆者は先ず色なる文字の生い立ちを調べてみた。文献によると賢明な中国人が英知を結集して造り出した夢多き傑作の一文字であることが判明した。言うまでもなく色は象形文字である。男女が絡み合った二人の姿を巧妙に簡素化した意味深の一文字なのである。だから男女関係を「色ごと」というのであろうか。

色男とは精力的に人並みはずれた逞しさを有する男を指していることが容易に理解されてくるのである。このように男女関係から生まれた意味深な「色ごと」の色が何故太陽の光の色という風に、色ごとの色とは全く異なった意味に使用されるようになったのか。それはいつ頃か、色については究明したい点が非常に多い。

ところで、この地球上に存在する動植物の殆どすべてが太陽より計り知れない光の恩恵を受けていることは、間違いない。一例ながら四季の移り変わりどき一日の日の長さが急に長くなると、一般に太陽より受ける光の量が非常に多くなってくる。すると哺乳類はまるで運命づけられているかのように一斉に繁殖活動を起こすことなどはまことに不思議な自然の現象である。神秘と言わざるを得ない。

この現象について特に注目すべきは、太陽の光の中の赤色光が哺乳類の繁殖行動を決定づけていることである。

つまり太陽の光の中の赤い色が、生命（いのち）の誕生にいかにかかわり合っているかということである。

これは、太陽の光の代りに、電灯に赤いセロファンをかぶせ、家畜群に長時間照射することで、すべての家畜が季節の別を問わず一斉に、繁殖行動を起すことが実証されているのである。

このようにその光がたとえ人為的であっても哺乳類はなす術もなく、これを自然の摂理として受けとめ、繁殖活動を起こすのである。筆者は長い間、多くの動物は一般に寒い冬が去り急に暖かい春になると繁殖行動を始めるものとばかり理解していたが、そうではないらしい。一日の日の長さが、長くなってくると必然的に哺乳類は太陽の光の中の赤い色を長時間照射されることになり、この赤い色が哺乳類に深く作用して、生殖機能を目覚めさせるという自然の巧妙な仕組みについては驚嘆せざるを得ない。人間は、この不思議な自然の仕組みを逆手にとって、人為的に赤い光の量を調節することにより、動物の産卵や繁殖を自由にコントロールして人間に役立てているというのである。何と罪深いことか、哀れでならない。

さて、当財団が昭和61年、色ごとの色ならぬ草木染の色について科学的研究を開始した当初のことであるが、筆者にとっては今尚忘れることが出来ない思い出がある。それは、当研究所が研究対象にしている染料植物のすべてが、漢方薬そのものであるという思いもよらない認識を得たことである。薬草店が即染料植物店なのである。これ程びっくり仰天したことはない。

このようなことから平成7年、遷都1200年を祝福する京都市の様々な記念行事に参加する意味合いで、平安朝時代の染料植物を植栽する「ミニ染料植物園」を新設することにした。また同時にその先駆けとして「当ミニ染料植物園」の知名度を高め、且つ染色研究に資するための一策として有名な薬草を選択しこれを目玉商品ならぬシンボル植物として育てることにした。それは、かつて日本の山野一帯に自生していた「むらさき」である。これを甦らしめ日本一の規模に拡大育成することであった。しかし残念にも「むらさき」はすでに日本の国土から完全に姿を消していたのである。半ば、諦めていたとき、ふっと頭に浮かんだのが薬草店即染料店という認識であった。

幸いにも武田薬品の薬草農園から貴重な「むらさき」の種子を分与していただくことになった。このような特別の計らいは当財団の公共性が高く評価されたためと心から感謝申し上げている。このように「むらさき」が日本の国土から完全に消滅したのは、やはり日本人の無知からくる節度のなさであろう。反省しなければならないところである。

加えて、昨今における地球の温暖化が「むらさき」の人工育成を困難にせしめている事も大きな原因の一つである。かかる悪条件のなか、職員一同のひたむきな情熱が不可能を可能にせしめ、立派な「むらさき農園」を誕生せしめることができた。正に奇跡である。またこの奇跡が人を呼び増加する一方の見学者から異口同音に「日本一の規模」との賞賛の声がとどけられたのである。

以上のような経過をたどり筆者は医色同源の四文字から、いつしか次のような世界をおぼろげに夢見るようになった。その直接の動機はやがて人類は核爆発ならぬ微細なウイルスによって撲滅されてしまうという情報を筆者が尊敬する医学者より耳にしたことであった。

『最近までは幸いにも人類は病に打ち勝ってきた、西欧文明の科学の力をもってウィルスを克服してきたが、その力もいよいよ限界に達してきた。次から次へと強い力を備えて再登場してくる新型の感染性のウイルスにはさすがの医学者もお手上げの状態にある。これ以上は手の施しようがないというわけである。従って人類はウイルスによって滅亡され、その後の地球を支配する勝者は自然に生きる動物またはウイルスということになる』という内容であった。大きなショックを受けた。とり急ぎ我々人類は薬の毒性を逆用して病気を治療する従来型の西洋医学を徹底的に再検討する必要がある。場合によっては今一つの医学、漢方医学を核とする新しい医学を確立しなければならない。西欧思想から、自然を尊重する東洋思想を核とする新しい思想への移行である。東洋思想は自然を尊重しウイルスと共存する世界である。然るに自然の光（7種類の色）と、ウイルスとの関係、並びに人類と光（色）、更に動物とウイルスとの関係は未だ完全不透明な状態にある。この関係を一刻も早く解明することが先決である。

自然は、例外として人間にのみ、考える力を授けてきたが、不運にもこれが禍して、人間によって自然は次々と破壊され、遂に地球存在の危機が叫ばれるようになってきた。そこで大自然はやむなく人間を自然淘汰の対象として考えるようになってきたのではないかと見ることも出来る。

西欧における高齢者が老齢化すればする程、赤くカラフルな衣服を着用するという風習や日本における父の還暦の日に赤パッチなどの赤色の下着類を贈り祝福するという風習は共に老後の病気に対する配慮であり、ひょっとしたら赤い色が功を奏するのではないかとの動物的直感から生まれた文化であり、素晴らしい思いやりの風習ではないかと思う。

これに対し自然界に存在しない純白色や純黒色を下着、特に肌着として着用する現

代的な考え方は間違っているとの説もある。この説は、あらゆる動植物が自然の中で自然の定めに支配されて生かされていると共に人間自体が自然そのものであるとの世界観から生まれた説であると筆者は受けとめているものである。

人類は古く神代の時代から衣服をまとってきた。またその衣服の素材と染色の色はすべて自然界に存在するものであると同時に、その目的は寒さをしのぎ身体を隠すという二大目的に限られてきたが近年に至りその目的に大きな変化が生じてきた。現在では世界をリードするパリーファッションも太陽の光の中に存在しない色・純白と純黒が主流をなしている。筆者は太陽のもとで自然に生かされている人類が、自然界に存在しない化学繊維や化学染料、さらに自然界に存在しない純白の下着肌着を着用することは自然の否定につながるのではないかと考えている。太陽光や薬草の色を人体から完全にシャットアウトすることはまるで暗やみの世界で生きよう的なものであり、これ程大きな問題はない。

このような自然界に存在しない純白や純黒の乱用が現代病の元凶になっているのではないかと深い疑念をいだくものである。

そこで、上記の衣服着用の目的の一つに健康衣料という考え方を定着せしめ病気との関係を専門的に、より早くより具体的に究明する必要があるのではないだろうか。視点を換えれば多くの哺乳類は人類の衣服の代わりに体毛を持っているが腹部には体毛がないという現実がある。大事な内臓を収めている腹部だけに体毛がないのは何故だろうか、動物の行動を観察して感じることは哺乳類が太陽から受ける一日の光の量が増加する瞬時を察知するために腹部には、体毛が生えないことになっているのではないかと思う。

動物達は暇があれば大の字になって腹部を太陽に向け日光浴に興じているのである。勿論これは単なる日光浴ではなく一日の日の長さが長くなってきたことを腹部にあるセンサーが逸早く知り繁殖の準備にかかろうとする哺乳類の宿命的な行動であると同時に太陽の光が発する色を腹部で感知し病気に対する抵抗力や治療力を高めようとする哺乳類の本能的行動であると理解し



たい。

総じて哺乳類は太陽の光の7色と共に薬用、ときに染色植物にも変身する多種多様の雑草などから計り知れない恩恵をうけていることは間違いのないところであろう。これらが哺乳類の免疫力を高め、感染性のあるウィルスとの共存を可能にせしめているのであろう。また同時にひょっとすると、繁殖行為を動機付けている染料植物の赤色が病気になりにくい動物の体質を造りあげる主役を演じているのかも知れない。しからば我々人類もいかにすれば、他の哺乳類のような自然に順応した生き方が出来、問題のマクロファージを造り出すことができるか。これはかつて人類が一度も踏み入れたことのない研究分野である。この解明は当研究所だけで出来るものではない。広く色彩学者と東西医学者が主体になって時に軸足を東洋思想に置き替え従来とは異なった角度から新しい研究方法を探究する必要があるのではないだろうか。

これは、いまだ完全に究明されていない自然界について、専門家でない筆者の頭に漠然と浮かんできた「医と色」との深い拘りの数々の姿が総合的に導きだしてきた一つの帰結である。

追 記

「医と色」との深い拘りを無視して発展してきたかに見える現代医学が今大きな壁に突き当たり正に末期症状を呈している。かかる状態は残念ながら医療界だけにとどまらず、あらゆる分野において顕著になってきた。政治の世界も経済の世界も、心の世界も、自然の姿も、更に地球の存在そのものまでもが一步一步焼場のゲートに向って走り続けているマラソン競争の状況を呈している。

これらの症状の根源がすべて同一であるとする筆者の私見については、当論文集には不適切と考え、省略させて頂くことにした。

以上の通り今年度は巻頭言として筆者がかねがね素人なるが故に抱き続けてきた疑問点を敢えて提起した。世の中の急激な変化に対応していくためには我々研究所こそが、その陣頭に立って問題を解きほぐしていくべき責務があるのではないか。自問自答する意味合いを込めて、巻頭言とした次第である。

財団法人 覚誉会
事務局長 片岡健夫

植物による緑色染めの研究

麓 泉

1. 緒 言

ほとんどの植物はクロロフィル（葉緑素）による光合成をおこない、生命体を維持増殖して地球上に広大なグリーンゾーンを形成している。

したがって、植物を材料とする限り、緑色染色物はきわめて得やすいと思われがちであるが、実際にはクロロフィルが水に溶けず、植物体から分離すると退色が著しいことなどによって実用性がきわめて乏しい。このように、地球上の緑を支配する植物に無数の種類がありながら、単一の染材による浸染で原色に近い緑色を得ることは現在のところまだ不可能であり、植物染の不思議の一つとなっている。

上代の昔から行われている緑染め方法で知られているのは、藍と黄色染材との重ね染めであり、延喜式卷十四では緑色染めに関する用度について次の記述がある。

深緑綾一疋、藍十圍、刈安草大三斤、灰二斗、薪二百四十斤、……

中緑綾一疋、藍六圍、黄檗大二斤、……

このように、黄色染材には刈安（カリヤス）、黄檗（キハダ）など、赤みの少ない色素を含むものが用いられている。

（灰が刈安染めに用いられ、キハダ染めに用いられていないのは、前者が灰に含まれるアルカリ土類の塩やアルミニウム塩による媒染を要するためであって、藍を建てるために用いたのではない。また、キハダが媒染不要であるために後者では灰が併用されていない）

本報では、藍の生葉を染材として用いる場合に年間を通じて効率よく緑染めを行えることに重点をおく一方で、藍以外の青色染料として知られている臭木（クサギ）の実が、緑色発色用に重要な役割を果たす染材であると考え、これらの藍およびクサギによって鮮麗且つ堅牢な緑色染めを目的とした染色実験を行い比較検討したところ、興味ある結果を得たので報告する。

2. 藍を用いる緑色染め

前述の延喜式を調べると、藍染めに関する記述中に藍と乾藍の用度が明確に区別さ

れていることから推して、上代における緑染め用の藍には未乾燥の生葉が用いられたものと推定している。

藍は当時すでに栽培されていた蓼藍（タデアイ）であると思われるが、その生葉は生育期間中にのみ入手可能であるから、染色は7月～9月の夏期に限られることになる。また、現在のように冷蔵容易な時代でさえ、採集した生葉の保存可能期間はせいぜい1、2週間程度であるから、一年の大半は染材の取得が不可能であったことになる。

一方、平安後期から室町時代以降になると、貯蔵に適した「すくも藍」を用いる建て染めが藍染めの主流になったと思われるが、建て染めによる藍の色には濁りがあり、後述の比較実験で明らかになったように鮮麗な緑色を得る下染めの「藍下」あるいは上掛けの「藍掛け」には適さない。

以上のことから、まず、年間を通じて藍の生葉染めを可能とすることが植物緑染めにおける「藍下」「藍掛け」の前提条件になると考えた。

2-1. 生葉染めによる藍掛けについて

生葉染めによる藍の染色機構は次の過程を経ることを本誌既刊号にてすでに実証している¹⁾。

藍生葉中のインジカン溶出→酵素によるインジカンの加水分解（糖の分離）→インドキシルの生成→被染物に対するインドキシルのイオン極性による吸着→酸化によるインドキシルの二量化（被染物上でインジゴの生成）。

ここで問題となるのは、藍の生葉からインジカンに水を溶出させると、共存する酵素の作用で直ちにインジカンの加水分解が始まるため、経時利用が出来ないことである。熱湯抽出をすれば酵素を失活させることができるが、目的とするインドキシルへの加水分解反応は停止し、インジゴは生成しなくなる。しかし、インジカンの加水分解酵素は自然乾燥させた藍の乾葉中にも保持されているから、熱湯抽出液を冷まし、砕いた乾葉の少量を加えることで、発色に少々時間はかかるが生葉染めと同様な発色効果を得ることが出来る。

藍生葉中のインジカンに長期保存するためには、生葉を電子レンジで急速乾燥する方法が報告されているが²⁾、著者は次のように熱湯で抽出したエキスを冷凍して固形保存することにより、年間を通じて取り扱いに容易な、藍下、藍掛けの原料を得ることができた。

2-2. 酵素失活藍生葉エキスの冷凍固化と解凍後の染色

用いた蓼藍の生葉は、2002年9月に名古屋市名東区内で自家栽培して得たものである。(滋賀県無形文化財保持者であった藍染め師、故、森卯一氏による栽培種で、品種の詳細は不明)

採取した生葉は水1ℓに対して120gの割合とし、塩化ナトリウムを5g/ℓの割合で加え、85℃で10分間加熱してから葉を漉し取り、さらに生葉を100g/ℓの割合で追加し、85℃、10分間の処理をおこなって葉を漉し取り、得られたエキスを冷ましてから製氷皿に移し入れ、家庭用冷凍庫で冷凍保存した。

染色は翌年の2003年3月以降、冷凍庫よりその都度取り出して解凍し、解凍液に適量の水を加え、浴比を1:50~100とし、磨砕した乾藍を2g/ℓの割合で添加し、絹布に対する緑染めを目的として、藍下、または藍掛けをおこなった。

何れの場合も室温で1.5時間浸染の後、5分間空気酸化して軽く水にくぐらせ、10分間空気酸化後、水洗、乾燥した。

ここで用いた方法による「藍下」の色は、後述、3-2の表1に示すように、生葉を直接用いる生葉染めより緑みのある青色が得られ、緑色染めを目的とする本研究にとって大変好都合であるが、何故、緑みになるのか、インジゴ以外の色素(たとえばインジルビン)の生成が抑制されるためなのか、原因は明確でない。

2-3. 調色用の黄色染料とその染色

鮮麗な緑色を染めるには赤みが少なく透明感のある黄色染料が求められる。選択の末、昔から使われてきた刈安、キハダのほか、エンジュの花蕾、ランタナの葉を試用した。

(1) 刈 安

材料には、財団法人覚悟会 繊維染色研究所(指月林)の構内で植栽され、刈り取って乾燥した近江刈安を用いた(本報では近江刈安を単に刈安と略称する)。刈安(*Miscanthus tinctorias*)はその葉に色素ルテオリンを含むイネ科の植物で、浸染にはその乾葉を裁断して洗濯用ネットに入れ、被染絹布と共に煮煎して色素抽出と染色を同浴で行うとよい。

ビーカー実験による一例を示すと、裁断した刈安の乾葉0.2gを、固形物粉碎用家庭ミキサーにて破碎し、熱融着不織布でシールパッキングして、被染絹布2gと共に水100mlで80℃以上30分間、色素抽出と染色を同浴で行い、炭酸ナトリウムでpH 6

とした 2 g / ℓ の明礬水溶液で媒染した後、アルカリ水に浸して黄色に発色させる。

(2) 黄檗 (キハダ)

キハダ (*Phellodendron amurense* Ruprecht) はミカン科で、樹皮の内皮に黄色色素ベルベリン $[C_{20}H_{18}NO_4]^+$ が含まれていることが知られている。他に同属のパルマチンも少量存在するが、いずれもアルカロイドであり、和漢薬「陀羅尼助 (だらにすけ)」の主成分となっている。

ベルベリンはカチオン性であるため、藍のようなアニオン性色素との重ね染めは上掛けが良法とされている。

染材には指月林で植栽されているキハダの内皮を用いた。

ビーカー実験による一例を示すと、キハダ 5 g を 100 ml の水と共に 30 分間煮煎して抽出液とする。被染絹布 1 g に対し、抽出液 2 ～ 6 ml を水 100 ml に適量加えた染浴で 80℃、30 分間染める。

(3) 槐樹 (エンジュ)

エンジュ (*Sophora Japonica* L.) はマメ科の落葉高木で街路樹としても植えられ、その花蕾には黄色色素ルチンを多量に含んでいる。浸染には市販のエンジュ花蕾 (乾燥品) をポリエステル粗布製の袋に入れて被染絹布と共に色素抽出と染色を同時に行うとよいが、実験の一例として 0.2 g のエンジュ乾燥花蕾を固形物粉碎用家庭ミキサーにて粗く碎き、熱融着不織布でシールパッキングし、被染絹布 1 g と共に水 100 ml で 80℃ 以上 30 分間、色素抽出と染色を同時に行った。染色後は、炭酸ナトリウムで pH 6 に調製した 2 g / ℓ の明礬水溶液で媒染した。

(4) ランタナ

ランタナ (*Lantana Camala*) はアフリカ原産、クマツヅラ科の多年生植物で、本邦には江戸末期に渡来している。黄色の手鞠状をした集合花は、開花後に中心部からオレンジ色、赤色へと変わるため、「七変化」とも言われており、成長するに従い低木状となる。

この植物の葉を煮煎した抽出液で染め、アルミ媒染すると黄色染めが得られたので、緑染め調色用の黄色染材として試用した。

自家栽培したランタナの生葉を、250 g / ℓ で煮煎し、抽出液をそのまま、あるいは同量の水を加えるなどして濃度を加減し、浴比 100 倍で被染絹布を 90℃ で 40 分間染

め、炭酸ナトリウムで pH 6 に調製した明礬 2 g/l の水溶液で媒染を行った。

3. 臭木（クサギ）の実を用いる緑色染め

3-1. クサギ果実の色素について

クサギ (*Clerodendron trichotomum* Thunb.) は、クマツヅラ科の落葉小高木で山野に自生し、8～9月に白色の花を散房状に付け、9～10月に径6～7mmの碧玉状の果実（核果）を数多く実らせる。

実は古くから青色の染料とされて来たようであるが、藍におされてあまり一般には知られていない。

クサギの実の青色色素であるトリコトミンについて文献を調べたところ、藍の色素インジゴの関連物質であるペヒマン色素誘導体と中心構造が同じであることを静岡大、入川 肇教授が指摘している^{3,4)}。つまり、藍の色素と無縁ではなかったことが大変興味深い。

水抽出による粗色素には独特の臭気があるが、トリコトミンそのものに著しい毒性がなく、食品衛生法により食品添加用色素として認められている。

新鮮なクサギの実を水で煮沸して色素を抽出し、抽出液にイソアミルアルコールを

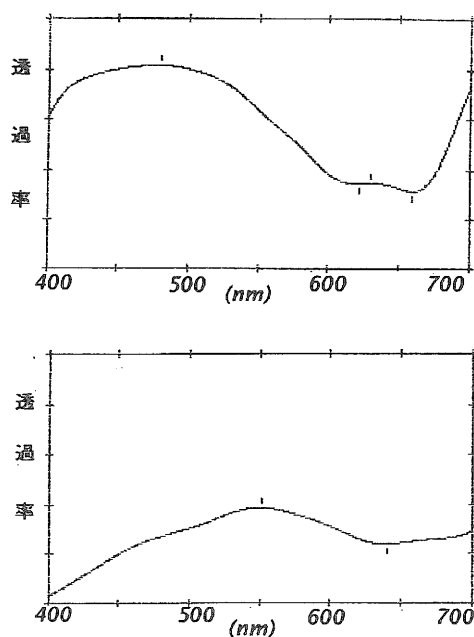


図1 水煮煎抽出液から分液分離させたクサギ色素溶液の分光透過曲線
上：イソアミルアルコール溶解分（エタノール希釈） 下：水溶解分

加えて振盪後、静置して2層分離すると青色色素はすべて上層のイソアミルアルコール層に移動した。

イソアミルアルコール溶解層をエタノールで薄め、その透過スペクトルを島津紫外可視分光光度計UV1700で測光して、水溶解層の透過スペクトルとともに図1に示したが、イソアミルアルコール溶解層の透過率のピークは480nmで、明らかに青色色素の存在を示し透過光が緑青色全域にわたっているのに対し、水溶解層の色はうすく、ピークは552nmの緑色域となっている。

このように、青色色素のトリコトミンは、その大部分がイソアミルアルコール層に移動するために親油性色素であることがわかる。予備実験によると、疎水性繊維のナイロンがよく染まるので、色素分子の親油性がナイロンへの内部拡散に寄与したものと考えられる。そのような親油性色素が熱水によって抽出可能となっているのは、果実に界面活性作用の役目を果たす物質が含まれていることを示唆している。

3-2. 藍色素との比較

クサギの実を緑色染めに取りあげたのは、染色して得られる青色の色相が緑みを帯びていることに注目したのであって、黄色染料との混色で美しい緑色を得るのには好都合であることを予想した。

いわゆる藍染めの青色はそれに比べれば紫みに偏っていることが測色によっても明らかで、その結果を表1に示した。

表1は、ミノルタ分光測色計CM-2600dで測色し、マンセル表色値で示した結果で、上行から下行に向かって緑み青(BG)から青(B)、紫み青(PB)へと順序づけてある。(マンセル色相環では、各色相記号の前に付された0→10の数値は時計回り方向に刻まれており、青色系のBG、B、PBは数値の小さい方が緑方向になる)

表1 調色用青色染めの色比較

	色 相	明度	彩度
生葉藍冷凍エキス染め	7.9BG	5.3	3.4
クサギ染め	8.9BG	4.9	4.0
藍の生葉染め	7.0B	4.1	4.0
沈殿藍による建て染め	0.9PB	5.2	4.4

注) 藍はすべて同一栽培による蓼藍の葉が原料で、建て染めはハイドロ建てによる

表1で示したように、クサギ染めの色はB G領域（青緑）となっている。藍染めの建て染めによる色相はP B領域（紫み青）であり、藍生葉染めはB領域（青）であるが、生葉藍冷凍エキスを解凍して染めた場合の色相が、表中で最も緑み寄りになっていることが注目される。

3-2. 染色方法

1) 染材の採取

財団法人覚悟会の繊維染色研究所構内（指月林）、および名古屋市名東区の明徳公園と愛知県長久手町安昌寺境内に植栽、または自生しているクサギから、2003年10月に実を採取した。

なお、クサギの実を5℃で冷蔵した場合は1週間程度保存できるが、それ以上の経日保存では変色しやすいので、冷凍保存の必要がある。

調色用の黄色染料には主に指月林で採取したキハダ樹皮の内皮を用いることとした。キハダで染めた黄色は赤みが少なく、若干の蛍光色を放つので美しい緑色を得る調色用に適している上、媒染を要しないため、無媒染で染めるクサギの実との混合染色に好都合である。

2) 色素の抽出

採取したクサギの実の水で洗い、ほぼ2倍量の水を加え、10分間煮沸して抽出液を漉し取り、さらに2度同じ操作を繰り返して、合計3回の抽出液を合した。

初回の抽出時には多量の発泡が見られ、且つ、強い洗剤臭がある。

3) 染色

前項2)で得たクサギの実の抽出液を適量採って水を加え、浴比を1:70、85~90℃で被染絹布に対し20分間の染色を行い、その後、室温に達するまで放冷した後、水洗し、自然乾燥した。

緑色調色用の黄色染料に用いたキハダ色素のベルベリンは、その化学構造から推すと、水に溶けてカチオン性を示すはずであり、一般のアニオン性植物色素との混合染色では若干の支障を生じる場合が予想されるが、クサギの実の抽出液に共存すると思われる界面活性物質の分散作用によるためか、同浴で染色しても、沈殿、染めむらなどの障害は生じなかった。

4. 染色結果

以上、藍を用いる緑色染めと、クサギの実を用いた緑色染めの双方について、染色実験して得られた染色布をミノルタ分光測色計 CM-2600d によって表面色を測色し、結果を表 2 にまとめて示した。

同じ表 2 には、色比較のために標準色カード 230（日本色研事業：1988）から選出した華麗な緑色のカード 4 色も測色して加えた。

なお、表 2 に示す試料番号は染色方法を指しており、それぞれの概要を次ぎに列挙した。

抽出エキス、または染材や染料の使用量は被染布に対する重量の倍率であらわし、染浴は 70 倍となるように水で調整して染めた。

○生葉藍冷凍エキスの解凍液を用いた場合

エキスの製法は前項、2-2 による。

- 試料 1. 刈安下染め（染材 6 倍、明礬媒染）／藍掛け（エキス 25 倍）
2. 刈安下染め（染材 0.2 倍、明礬媒染）／藍掛け（エキス 50 倍）
3. ランタナ下染め（染材 12 倍、明礬媒染）／藍掛け（エキス 25 倍）
4. ランタナ下染め（染材 24 倍、明礬媒染）／藍掛け（エキス 25 倍）
5. キハダ下染め（染材 0.2 倍）／藍掛け（エキス 50 倍）

○クサギ果実を用いた場合

調色用黄色染料のキハダは同浴混合を基本としたが、比較のために下染めによる調色もおこない、ほかに、刈安による下染め調色もおこなった。

6. 刈安下染め（染材 0.2 倍、明礬媒染）／クサギ上掛け（染材 2 倍）
7. キハダ下染め（染材 0.2 倍）／クサギ上掛け（染材 2 倍）
8. キハダ下染め（染材 0.25 倍）／クサギ上掛け
(染材 4 倍：2002 年秋採取冷凍果実)
9. キハダ下染め（染材 0.25 倍）／クサギ上掛け（染材 15 倍）
10. クサギ（染材 15 倍）＋キハダ（染材 0.5 倍）、同浴
11. クサギ（染材 20 倍）＋キハダ（染材 1 倍）、同浴
12. クサギ（染材 30 倍）＋キハダ（染材 1.5 倍）、同浴
13. 同上、食塩 0.5%（対染液）添加染色
14. クサギ（染材 20 倍）＋キハダ（染材 1 倍）、同浴

15. 同上、紋織りスカーフを染色

○その他の藍染料を用いた場合

- 16. 生葉染めの藍下（染材11倍）／キハダ上掛け（染材0.1倍）
- 17. 生葉染めの藍下（染材11倍）／キハダ上掛け（染材0.3倍）
- 18. 生葉染めの藍下（染材11倍）／エンジュ上掛け（染材0.2倍、明礬媒染）
- 19. 沈殿藍の藍下（染料0.5倍、ハイドロ建て）／エンジュ上掛け
（染材0.15倍、明礬媒染）

○華麗緑色カード（標準色カードから選んだ色）

- 20. エメラルドグリーン
- 21. マラカイトグリーン
- 22. ピリジャン
- 23. ティールグリーン

これらの表2の値を、図2、図3のマンセル色相／彩度図に示し、図4ではCIE LAB表色系による L^*C^* グラフ（明度に相当する L^* と、彩度に相当する C^* ）で示した。なお、図3は図2の部分拡大図である。

C^* は、 a^* および b^* をそれぞれ二乗して加算し、合計の平方根をとった値である。

色相について、図2、図3を見ると、これら緑色染めの色相は5GY～10Gの範囲にあって、過半数は華麗緑色カード20、21、22が示す2.5G～10Gの色相範囲にあるが、クサギの実とキハダを用いた7、8、9、10は、それらカードの色よりも黄み寄りのGY領域をカバーしている。

一方、生葉藍冷凍エキスをを用いた緑色の1、2、3、4、5は、5G～10Gであり、やや青みがかった緑色範囲にある。

彩度については、クサギの実とキハダを用いた緑色のほとんどが、華麗緑色カードに次いで彩度の高い部類に属していて（試料番号7、8、9、10、11、12、13、14、15）、とくに試料番号7の彩度は華麗緑色カードの彩度に匹敵する。

その次ぎに彩度が高いのは、前出の生葉藍冷凍エキスをを用いた緑色である（1、2、3、4、5）。これらは生葉染めによる藍下を青色に用いた緑色（16、17）よりも彩度が高い。

そして、沈殿藍の建て染めを青色に用いた緑色は最も彩度が低い（19）。

表 2. 緑色染めおよび色票の測色値

試料 番号	マンセル表色			CIE LAB 値		
	色相	明度	彩度	L*	a*	b*
1	0.1B G	5.0	4.0	50.9	−21.0	1.8
2	4.3G	4.6	3.8	46.8	−19.6	7.1
3	9.5G	5.1	3.6	52.1	−19.0	2.3
4	8.1G	5.3	3.6	54.0	−19.2	3.6
5	6.1G	4.7	3.3	47.5	−17.0	4.6
6	8.0G Y	6.8	3.7	69.3	−16.2	18.0
7	6.6G Y	7.0	6.2	70.7	−23.0	33.9
8	5.6G Y	6.8	4.9	68.7	−16.9	29.0
9	7.9G Y	6.6	4.5	66.7	−19.5	22.2
10	7.7G Y	5.8	4.5	58.7	−18.8	21.5
11	4.4G	5.2	4.4	52.7	−22.9	8.3
12	1.5G	5.2	4.9	52.8	−24.4	15.0
13	1.8G	5.0	4.7	51.6	−23.2	13.4
14	2.8G	5.2	4.5	53.5	−23.5	11.0
15	6.2G	5.1	4.7	52.2	−25.0	6.7
16	6.6G	5.2	2.1	52.9	−11.0	2.7
17	9.6G Y	5.2	2.8	53.4	−13.2	10.9
18	5.6G Y	5.1	4.0	51.6	−13.6	22.0
19	5.3G Y	5.8	2.0	59.1	−7.1	11.8
20	2.7G	5.4	7.0	55.0	−36.0	17.2
21	2.3G	4.5	6.3	46.3	−32.4	16.1
22	9.2G	4.2	6.1	43.4	−32.3	3.6
23	5.2B G	4.3	6.0	43.7	−29.6	−6.5

L*a*b* の L* 値は明るさの度合い（0～100）を示す
a* 値の＋値は赤方向、－値は緑方向を示す
b* 値の＋値は黄方向、－値は青方向を示す

なお、刈安はクサギの実と組み合わせると彩度が低くなるが（6）、冷凍生葉エキ
スと組み合わせるとキハダやランタナを用いた緑色（3、4、5）よりも彩度が高く
なっている（1、2）。

図 4 によると、クサギの実を用いたグループ（7、8、9、10、11）の彩度 C* は、
そのほとんどが華麗緑色カードのグループと同等であることが注目され、明度 L* も
高いので、明るく華やかな緑色であることがわかる。前出、図 3 のマンセルによる色

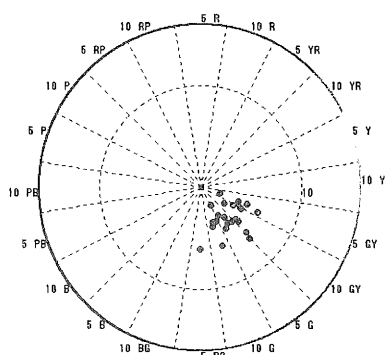


図2. マンセル色相／彩度図上に分布する染色布の表面色と華麗緑色カードの色
(中心からの距離は彩度を表し、内側の同心円は彩度10のレベルを示す)

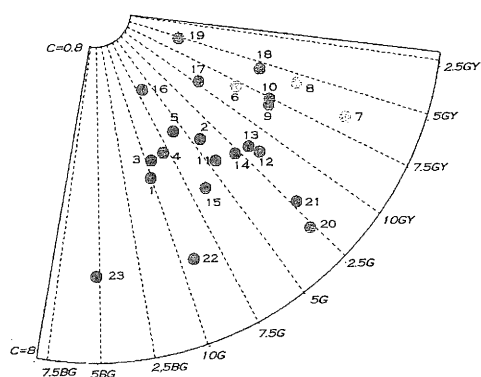


図3. 図2の部分拡大図

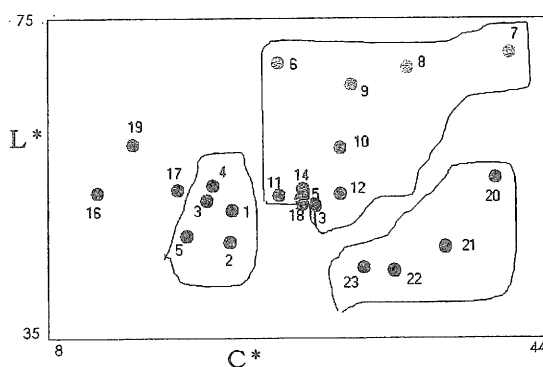


図4. CIE LAB 面色系による L^*C^* 図 (L^* は明度相当、 C^* は彩度相当) に分布する染色布と華麗緑色カードの色

(線囲いによる左のグループは生葉藍冷凍エキス、中上のグループはクサギ果実煮煎エキスを青色染料に用いた染色布で、右下のグループは華麗緑色カード)

相／彩度グラフに比べて彩度に対する評価が若干異なるのは、表色方法のコンセプトが異なるために外ならない。

生葉藍冷凍エキスをを用いた緑色（１、２、３、４、５）の C^* 値はクサギグループの次ぎにランクされるが、それ以外の生葉藍（生葉染め）、沈殿藍（建て染め）等の藍を用いた緑色は、18を除いてほとんどがそれらのグループを外れた低彩度に位置づけられていることがわかる。

５．染色堅牢度

披検試料は前項４の染色布のなかから選抜した。

１．洗濯堅牢度試験とその結果

被染布が絹布であるから、洗濯はドライクリーニングが基本であるが、手洗い法による水洗濯がなされる場合を考慮し、洗剤には高級アルコール系を主剤とする絹、羊毛洗濯用のモノゲンユニ、（P & G社製で、主要界面活性剤はアルキル硫酸エステル塩、およびLASから成る）を用いた。試験はJISL0844（1986）のB法に準じて試験染色布の大きさを4 cm × 5 cmとし、JISL0801（1995）、および0803（1998）で規定されている汚染用添付白布の絹、綿を、それぞれ2 cm × 5 cmの大きさに切り取って試験染色布の上に並べ、汚染用白布を内側に二つ折りにして縫いつける複合試験片とした。洗剤濃度はメーカーが勧める手洗い濃度2.5 g / ℓとした。

表３ 緑色染め絹布の洗濯堅牢度

	青色染材	黄色染材	変 退 色	汚 染	
				絹	綿
A	生葉藍冷凍エキス	刈安下染め	２－３級	５級	５級
B	〃	ランタナ下染め	２－３	５	５
C	〃	キハダ下染め	２－３	４	４－５
D	〃	キハダ上掛け	３	４	４－５
E	クサギ果実	キハダ下染め	３－４	４	４－５
F	〃	キハダ同浴	３－４	４	３－４
G	〃	キハダ同浴	３－４	４	３－４
H	藍生葉染め	キハダ上掛け	４－５	４－５	５
I	〃	エンジュ上掛け	３－４	４－５	４－５

注：Gはクサギ、キハダともにFの2／3濃度

試験は内径25mmの共栓試験管中で複合試験片と洗剤液との浴比を1：50、温度を45±2℃とし、10分間処理して水洗した後、複合試験片を二本のガラス棒の間でしごいて絞り、縫いつけをほどいて試料布と汚染布を別々に乾燥した。

堅牢度の判定は JIS L0804（1994）で規定されている変退色用グレースケール、および L0805（1998）で規定されている汚染用グレースケールを用いて堅牢度の等級を判定したが、変退色については試験前後の染色布の表面色を測色した色度値から、色彩分析ソフト「彩チェック」Ver. 4（コアサイエンス社）によって算定される変退色堅牢度の値をも参考にした。

結果を表3に示したが、変退色堅牢度についてみると、1級、または2級という低堅牢度のものがないので、植物染めの洗濯堅牢度としては実用可能な範囲であると考えてよい。

青色染材に生葉藍冷凍エキスをを用いた場合の変退色は2－3級となっているが、クサギを用いたものは3－4級で1級程度高い。しかし、汚染堅牢度についてみると、クサギを用いた方が逆に1級程度低くなっており、木綿汚染布には青色汚染がわずかに認められたのでクサギ色素が若干移染していると判断した。

2. 耐光堅牢度試験とその結果

JIS ブルースケールとともに直射日光を垂直にあてて暴露した後、露光前後の色差について詳細に検討する方法をとった。今回行った露光は、冬期快晴条件下、am 10：00～pm 3：00における太陽直射光の5時間露光を第一露光段階、数日間繰り返して露光合計を15時間とした場合を第二露光段階とした。

色差は、CIE LAB に基づく $L^*a^*b^*$ 値の差から求められる色差値の ΔE_{ab} であらわした。露光前後の二つの色、 $L_1^*a_1^*b_1^*$ と、 $L_2^*a_2^*b_2^*$ の色差 ΔE_{ab} は次の式で示される。

$$\Delta E_{ab} = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2}$$

以下、簡略化のため ΔE_{ab} を、単に ΔE と記述する。

この ΔE が大であるほど露光に伴う変退色が大で堅牢度が低いことを示すことになる。

結果は図5の棒グラフにおいて縦軸の ΔE で比較した。

図5を見ると、青色染材に生葉藍冷凍エキスをを使用したA、B、およびCは露光による ΔE が小さく、黄色染材にランタナを下染めとして使用した試料Bは、ほぼ4級の堅牢度があることがわかる。

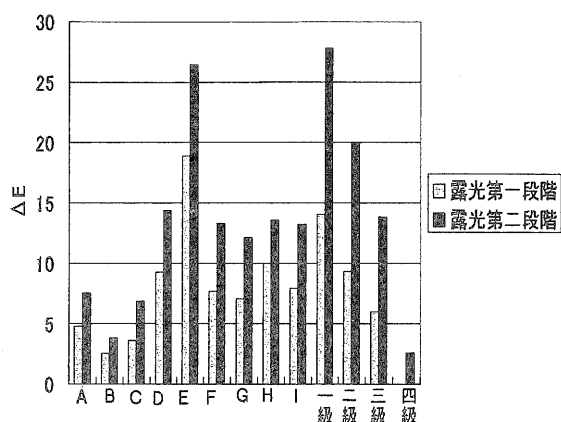


図5. 緑色染め絹布（A～I）の耐光堅牢度

（ ΔE は露光前後の色差。一級～四級が示す ΔE は、JIS ブルースケールの露光による色差で、四級の露光第一段階は未測定）

下染めに刈安を用いたA、あるいはキハダを用いたCは、露光第二段階において3～4級であるが、Dのように、キハダを上掛けに用いると、もともと弱耐光性のキハダが露呈するためか3級へ低下する。

青色染材にクサギの実を試用した場合、キハダを下染めに用いたEは1級程度の堅牢度しかないが、そのキハダを同浴で用いたF、Gでは3級へと堅牢度が増大していることが注目される。これはおそらく、キハダ色素とクサギ色素との間に染浴中であんならかの分子間相互作用があり、双方の色素分子が複合した状態となって染着しているためであろうと思われる。

なお、藍の生葉染めによる藍下をしたHとIの堅牢度については、Dと同程度の3級である。

6. 要 約

植物染料を用いる絹染色の緑色は、古来より青色染材の藍、黄色染材の刈安、またはキハダとの混色で染められてきたが、本報の実験によれば、熱湯抽出による藍の生葉エキスを冷凍した製品を青色染材に用いることによって、従来得られていた植物染めによる緑色の彩度を上回り、四季を通じて利用できるように、緑色用植物染料製品としてきわめて有用であることがわかった。

また、藍の色素インジゴと化学的な中心構造が似ているクサギの実の色素を青色染材として用い、黄色染材にキハダ色素を用いると、標準色カードの華麗な緑色と彩度

がほぼ同等となる緑色が得られることがわかった。なおこの場合、別浴で重ね染めをするよりも同浴で混合染色すれば耐光堅牢度が高くなることもわかった。

謝 辞

本研究に関して、ご理解とご支援を賜っている財団法人覚誉会の各位に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) 麓 泉；葆光, 第1号, p. 49 (1989)
- 2) 牛田 智；家政学会誌, **52**, 75 (2001)
- 3) H. Irikawa, Y. Toyoda, H. Kumagai, and Y. Okumura; Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, 880 (1989)
- 4) H. Irikawa, M. Enomoto, Y. Shimoda, T. Atsumi, Y. Okumura, and K. Iijima; Bull. Chem. Soc. Jpn., **67**, 1931 (1994)

インド藍とイサチンを原料とするインジルビンの合成（その 3）

—— 生成インジルビンの確認（修正と補充）について ——

曾 根 健 夫

1. はじめに

前報¹⁾において発表した元の題目の内容はインド藍の色素主成分であるインジゴまたは合成インジゴをアルカリ性のもと、過剰のヒドロサルファイトを用いて過還元することによりインドキシルに戻し、別途合成されたイサチンと付加反応させて合成したインジルビン（以下本合成インジルビン）と、別の方法²⁾により合成した純粋品と思われるものとの同定を高速液体クロマトグラフ（以下 HPLC）を用いて試みたものであった。

しかし上記論文発表後、メーカーによる HPLC の調整が行われたところ、標準物質（純粋と思われる針状結晶インジルビン^{3,4,5)}）の特定ピークの保持時間が前回に比べ若干変動していることが判明したので、前回の結論に大筋では大きな誤りがあるとは思われないが、正確を期すために修正の意味もあって、再度 HPLC による両者の同定を試みた。

また上記の同定は、両分子の化学構造に直接関連した方法によるものではなかったので、分子構造上からも明確にする目的でフーリエ変換赤外分光光度計（以下 FT-IR）を用いて比較検討した。

なお本合成反応においては、反応溶液の色相が濃赤紫色を呈し、その溶液から赤紫色色素が容易に分離採取することができることから、反応溶液中のインジルビンを主な研究対象としてきたが、沈澱中にも存在するものとの考えから、それから溶剤抽出した赤紫色色素についても検討した。以上についての実験結果を報告する。

2. 実 験

2. 1 インジルビンの合成試薬ならびに合成法

前報⁶⁾に記した通り。

2. 2 HPLC 測定用試料の作製および測定

インジルビン合成反応の終結溶液からインジルビンの採取は前報⁷⁾の通りであり、HPLC 測定用試料はマスペーパークロマトグラフィー法（以下 P P C 法）により 3 回展開を繰り返し精製した。

用いた濾紙は Toyo Roshi Kaisha. Ltd. 製 P P C 用 No. 50 および No. 51 A であった。

測定溶液の濃度は信号強度が 3 ～ 10 mV の範囲内になるように繰り返し調節した。

濃度調節に用いた溶剤は HPLC 用アセトニトリルおよびメタノールであった。機器に設置するバイアルへの注入液はガラスフィルター付きの小ロートで濾過した液であった。

検出波長は赤色色素に主眼をおき、580 nm に設定した。

2. 3 FT-IR 測定用試料の作製

P P C 法により 3 回以上展開を繰り返して精製して得たインジルビンと思われる赤紫色色素を試薬特級エタノールにて溶解し、ガラスフィルターにて濾過後蒸発皿上で水浴器の蒸気温度においてエタノールを蒸発させた後、80℃の恒温乾燥器中 10 時間加熱乾燥した。室温に放冷後、得られた硬い樹脂質様固形物を乳鉢中にて破碎、臭化カリウムと根気よく混合粉碎した。

2. 4 測定使用機器

(1) HPLC

(株)日立製作所製：L-7000 シリーズ

移動相およびカラムは前報⁸⁾の場合と同じであった。

(2) FT-IR

(株)堀場製作所製：FT-730 型

測定分解能 : 4 cm⁻¹

スキャン回数 : 10 回

3. 結果と考察

3. 1 純粋品と思われる針状結晶インジルビンの HPLC クロマトグラム

新しく調整された HPLC により基準保持時間として針状結晶インジルビン（以下

純粋インジルビン) の保持時間を測定した。濃度を変化させて 5 回測定して得た保持時間と平均値を表 1 に示す。平均値は 5.40 であった。その値は前報⁹⁾で報告した純粋インジルビンの測定値 5.58 および 6.60 とやや大きく異なる値であった。

3. 2 本合成インジルビンの HPLC クロマトグラム

本合成反応溶液から P P C 法により分離されたインジルビンと思われる色素のクロマトグラムを図 1 に示す。図から上の濃赤紫色層に接して、その層の下に巾の小さい黒紫色の層があり、さらにその層の下に薄褐色の層が存在していることが示されている。

それらの各層の部分を切り取り、エタノールにより色素を抽出し、HPLC による分析に供した。

表 1. 純粋インジルビンの HPLC 分析の保持時間 (min)

測定回数	保持時間 (min)	濃度 (%)
1.	5.40	93.8
2.	5.41	98.1
3.	5.39	99.1
4.	5.40	96.5
5.	5.41	95.4
平均	5.40	96.7

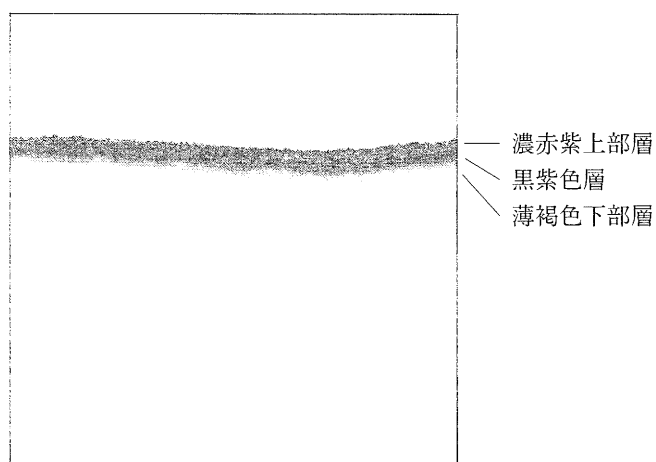


図 1. 本合成反応溶液から P P C 法により展開した色素のクロマトグラム

まず最初に、上部の濃赤紫色層から抽出した溶液の分析を始めた。インジルビンと思われる色素の保持時間以上では特に問題となるようなピークが見られなかったので、測定時間は14分以内とした。得られたクロマトグラムを図2に示す。図から保持時間5.40分に大きく突出したピークが見られ、このピークの値は先に示した基準物質としての純粋インジルビンの値と同一であり、その色素がインジルビンであることを示すものと思われる。

次に、上記濃赤紫色層の下に接している黒紫色層から抽出した溶液は、測定に好ましい程度に HPLC 用メタノールで希釈すると赤紫色を呈しており、このもののクロマトグラムを図3に示す。5.41分に大きく突出したピークが見られ、この色素もほぼインジルビンであることが示されているものと思われる。これら2層の色相が異なっているが、ペーパー上での濃度の相違によるものと思われる。

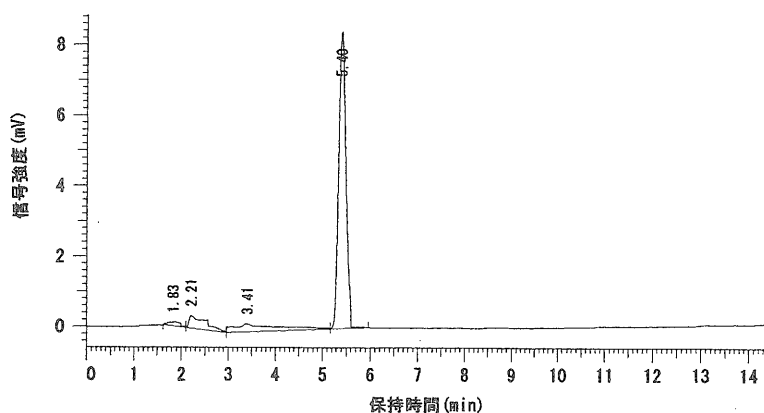


図2. 図1の濃赤紫上部層色素のクロマトグラム

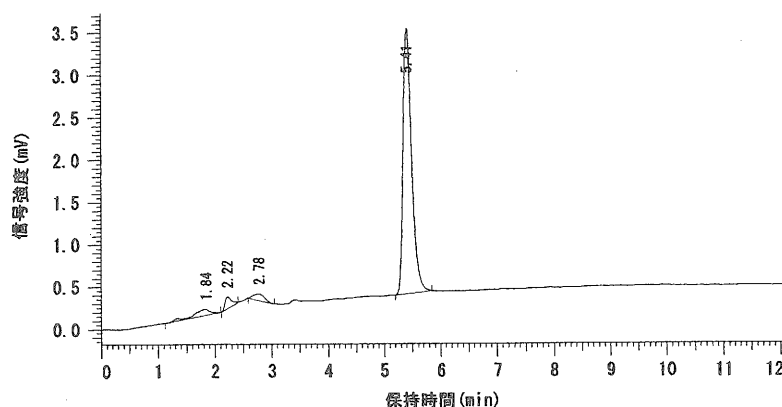


図3. 図1の黒紫色層色素のクロマトグラム

最下層の薄褐色部色素のクロマトグラムを図4に示す。この場合の大きく突出したピークの保持時間は5.42分であった。純粋インジルビンの5回の保持時間測定値の内の1つを0.01分上廻るが、インジルビン以外の赤色色素が幾らか含まれていることも考えられるが、インジルビンを示す数値の許容範囲内と思われる。突出したピークはインジルビンの存在を示しているものと思われる。

以上の実験結果から、本合成インジルビンはHPLCによる分析では純粋インジルビンと同一であると判定できるものと思われる。

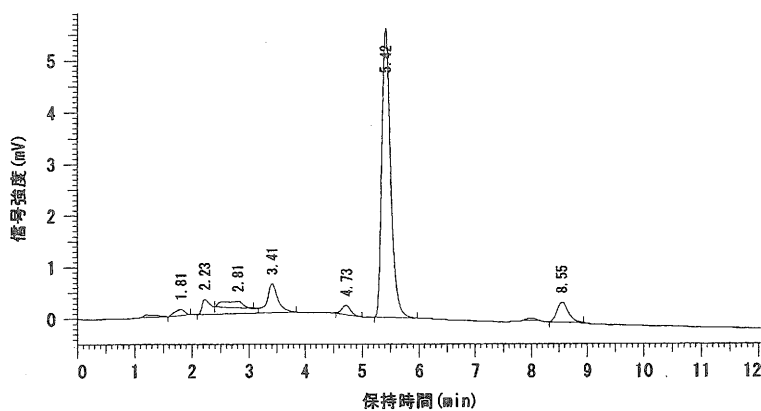


図4. 図1の薄褐色下部層色素のクロマトグラム

3. 3 本合成反応溶液の沈澱の分析

本合成反応溶液中の赤色色素がインジルビンであることが上記の実験結果から明らかになっている。しかしインジルビンが水に不溶であり、エタノールにも微溶であることから、溶液中よりも沈澱中に多く存在するのではないかとの考えから、沈澱を80℃の熱水により洗浄し、無機塩類および未反応イサチンを除去後乾燥し、生成赤色色素を酢酸により抽出した。その酢酸溶液から展開剤としてエタノールを用い、PPC法によりインジルビンと思われる赤色色素を分離した。この工程で酢酸には極微溶であってもエタノールに不溶のインジゴは除去されているものと考えられ、HPLCによる分析を行った。得られたクロマトグラムを図5に示す。

保持時間5.40分に大きく突出したピークが見られ、純粋インジルビンの値と一致していることがわかった。そのことからHPLC上ではインジルビンが沈澱中に存在することが明らかになった。

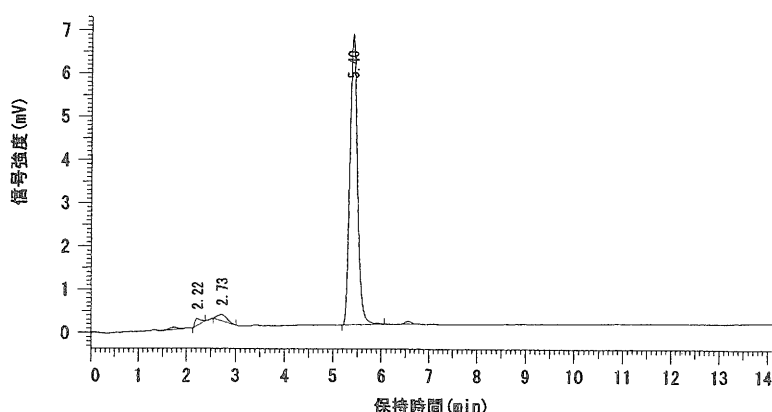


図5. 本合成反応溶液の沈澱から抽出された赤紫色色素のクロマトグラム

3. 4 純粋インジルビンと本合成インジルビンのFT-IRによる化学構造の比較

本合成インジルビンと純粋インジルビンとはHPLCによる分析結果では同一であると考えられるが、その判定はそれぞれの分子構造を根拠にしたものではなかった。そこで分子構造をも根拠にした更に正確な判断を求めてFT-IR分析を行った。

先ず最初に、本合成インジルビンの合成時のPPC法による反応溶液からの分離・採取において、ペーパー上での赤紫色の上層と、それに続く黒紫色のやや細い帯状の色素層およびそれ以下の薄い褐色層の存在を先に述べたが、それらは何れもHPLCによる分析ではインジルビンであるとされていた。今般は赤紫色の上部層と黒紫色層および薄褐色層を合わせた下部層の2層に分けて、それぞれの色素をPPC法の繰り返しによる精製を行い、両色素の分子構造の差異の有無をFT-IRにより検討した。

上部層色素のFT-IR吸収スペクトル（以下吸収スペクトル）を図6に、下部層色素の吸収スペクトルを図7に示す。

上部層色素と下部層色素の吸収スペクトルの全体波形は良く似ており、図6と図7の殆ど同じか、または全く同じ波数を示すピーク番号と波数の関係を表2に示す。

その表から図6のピーク番号14、22、25、28の波数は図7のピーク番号6、10、18、25の波数と全く同一であり、それら以外の図6.のピーク番号12と図7.のピーク番号5の波数の差異は分解能以下で、殆ど同一であることがわかる。

以上のことから、それらの波数の分子構造上のIR吸収部位の帰属は別として、上部層色素と下部層色素は化学構造上からみて、ほぼ同一物質であることが明らかになった。

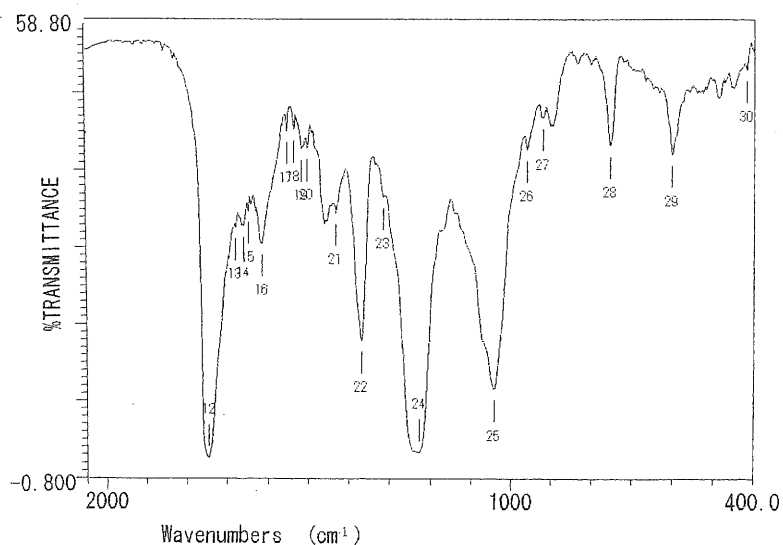


図 6. 図 1 の濃赤紫色上部層色素の FT-IR スペクトラム

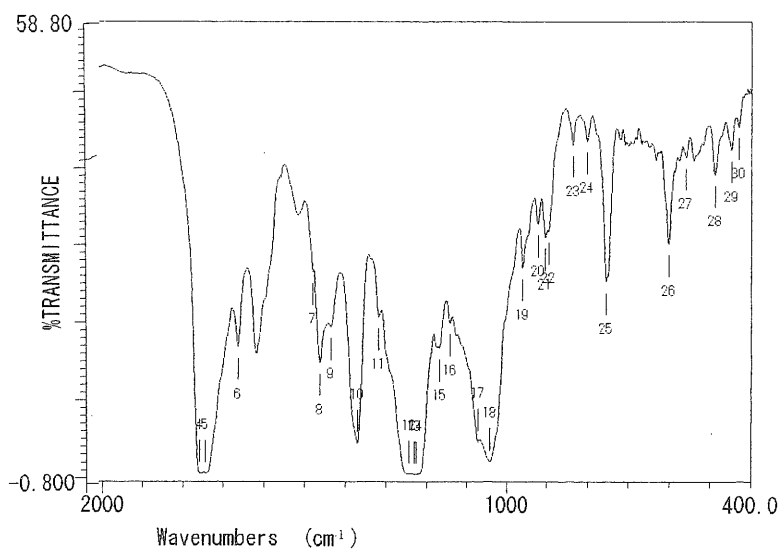


図 7. 図 1 の黒紫色色素層と薄褐色色素層から抽出されたの混合色素の FT-IR スペクトラム

表 2. 上部層色素、下部層色素、インジルビンさらにインジゴの各吸収スペクトル間での合致または非合致ピーク波数の関係

上部層色素 (図 6)		下部層色素 (図 7)		インジルビン (図 8)		インジゴ (図 9)	
ピーク番号	波数 cm^{-1}	ピーク番号	波数 cm^{-1}	ピーク番号	波数 cm^{-1}	ピーク番号	波数 cm^{-1}
12	<u>1747.19</u> *	5	<u>1745.26</u>				
14	<u>1664.27</u>	6	<u>1664.27</u>	2	<u>1666.20</u>	1	1631.48
22	<u>1371.14</u>	10	<u>1371.14</u>	8	<u>1380.78</u>	7	1392.35
		17	<u>1072.23</u>	17	<u>1076.08</u>	15	<u>1076.08</u>
25	<u>1043.30</u>	18	<u>1043.30</u>				
		19	<u>962.30</u>	20	<u>962.30</u>	16	1010.52
28	<u>754.03</u>	25	<u>754.03</u>	23	<u>754.03</u>	21	<u>754.03</u>
		29	<u>449.33</u>	30	<u>449.33</u>	29	426.19

* アンダーラインのある波数は合致または合致していると思われる波数を示す。

次にそれらの物質と純粋インジルビンの同定の検討であるが、上記の下部層色素の吸収スペクトルと純粋インジルビンの吸収スペクトルを比較検討した。

純粋インジルビンの吸収スペクトルを図 8 に示す。

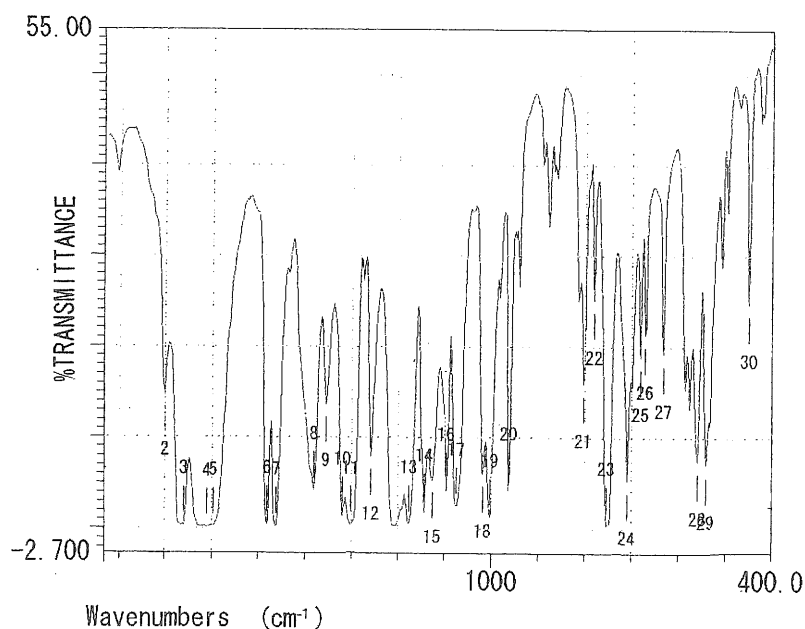


図 8. 純粋インジルビンの FT-IR スペクトラム

測定に用いたサンプルは昇華法により精製した微細な針状結晶であって、不純物を殆ど含まない純粋品であることから、得られたスペクトルは図7に比べてシャープであったが、図7の下部層色素の吸収スペクトルと比較することができた。図7と図8の全く同じか、殆ど同じ波数を示すピーク番号と波数の関係を表2に合わせて示す。

図7のピーク番号19、25、29の波数と図8のピーク番号20、23、30の波数は全く同じであり、図7のピーク番号6、17の波数と図8のピーク番号2、17の波数は殆ど同じであることがわかった。

以上のことから本合成下部層色素と純粋インジルビンとは同じ結晶構造をとっているものとすれば、化学構造上からみても同一物質であると思われる。

なお、ちなみに下部層色素とインジルビンの異性体であるインジゴとの化学構造上の差異の存否についても一応検討を加えた。インジゴの吸収スペクトルを図9に示す。

インジゴのピーク番号と波数を表2に合わせて示す。その表からインジゴのピーク番号15と21の波数はインジルビンのピーク番号17と23の波数と全く同じであり、また下部層色素のピーク番号17と25の波数ともほぼ同じか全く同じであることが、示されているが、このことは三者の共通基本化学構造のベンゼン核の特定吸収によるものと思われる。しかしインジゴのそれら以外のピーク番号の波数では、下部層色素の波数との間に 21cm^{-1} 以上の大きい相違がみられ、同一物質とはみなし得ないと思われる。

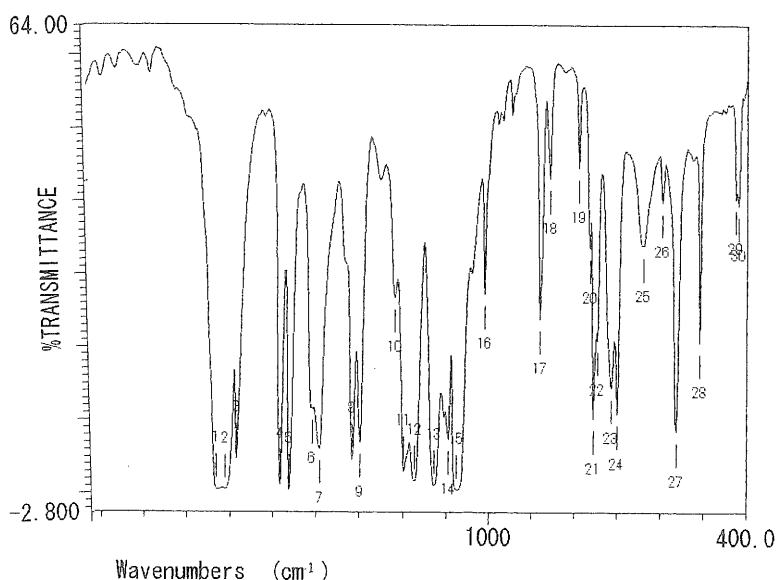


図9. インジゴのFT-IR スペクトラム

以上の HPLC および FT-IR による分析の結果、本合成インジルビンは純粋インジルビンと同一物質であることが明確になった。

4. おわりに

前報告以後の調整された HPLC による分析の結果、本合成インジルビンと純粋インジルビンの保持時間が同一であることがわかった。また両者の FT-IR スペクトルを比較検討したところ、それぞれの特定吸収ピーク波数の合致点が多く、化学構造も同一であることが明らかになった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、多大のご援助を頂きました覚誉会の各位に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 曾根健夫；葆光、14号、p. 21 (2003)
- 2) 牛田 智、谷上由香、太田真祈、原島由紀；第37回染色化学討論会講演要旨集、p. 1 (1997)
- 3) Ma Mingzhu, Yao Bangyuan; *Journal of Traditional Chinese Medicine*, 3 (3), 245 (1983)
- 4) 大木道則；「化学辞典」、東京化学同人館刊、p. 134 (1996)
- 5) NORBERT ADOLPH RANGE; 「HANDBOOK OF CHEMISTRY」, HANDBOOK PUBLISHERS, INS. SUNDUSKY, OHIO, p. 402 (1939)
- 6) 曾根健夫；葆光、13号、p. 13 (2002)
- 7) 曾根健夫；葆光、9号、p. 11 (1997)
- 8) 曾根健夫；葆光、14号、p. 21 (2003)
- 9) 曾根健夫；葆光、14号、p. 21 (2003)

絹繊維に関する研究（その 6）

高 橋 重 三

1. はじめに

絹繊維産業の構造改革は、色々試みられている。例えば横割りの分業ではなく、縦の連携による製品作りの例として、製糸工場において製糸から撚糸織物まで行っている所がある。このようにして消費者から生産者まで速応できるように連携することが必要であると言われている。

本研究は、繭生産から織物まで含め一貫した計画のもとに、独自のブランド商品の開発を目的として進めてきた。本報では「撚り掛け生糸」の試作と糸および撚糸、織物の特性について若干検討した結果を報告する。

これまで繭糸は1000m前後の繊維長であるから、生糸は撚りを掛けなくとも利用できる特長ある繊維とされてきたが、現存の繊維から考えれば、短繊維に近いと思われ、末端の頻度は非常に高い。撚りと繊維集合体の性質との関係は、一般的には平行させた繊維をある角度にねじることにより、繊維間のからみ合いを強め、糸の強度、伸縮性および弾性を与える効果がある。さらに糸に丸みを与えると、太さの均一化などの構造の変化および表面構造の変化と共に触感、光の反射（光沢）、染色物の色調などに関係するものと考えられる。

2. 実 験

2. 1 蚕の飼育

前報¹⁾と同じ

2. 2 繭の性質の測定

前報¹⁾と同じ

2. 3 繰糸方法

前報¹⁾と同じ

2. 4 撚り掛け生糸および撚糸の作製方法

平成15年春繭を用い、日9・0×中9・0（ありあけ）は7粒付け、日1・2×中1・3（しんあけぼの）は13粒付けにより27dの生糸を繰糸した。繰糸枠から乾燥工程を経てボビン（25mm径塩ビパイプ）に巻取った。巻き取ったボビンを1740 r/mの回転軸に固定し回転した。（イタリー式撚糸機に準じた）。巻取り速度を変化することにより撚り数（T/m）を変化した。2本諸撚り糸の巻取速度と撚り数との関係図から、生糸の場合の撚り数を求めた。

生糸の3本片撚りの場合は、3本引揃えたものをボビンに巻取り、前記と同様にして撚りを掛けた。2本諸撚りでは、3本片撚り糸を2本引揃えボビンに巻取り、前記と同様にして撚りを掛けた。撚りの方向は片撚りの場合と諸撚りでは逆方向にした。

2. 5 精練方法

繰糸枠又はボビン巻取り生糸および撚糸を、大枠（1周1.33m）に巻取り綴糸とする。0.5%炭酸ナトリウム水溶液、85～90℃で20分間精練した。その後水洗脱水風乾し再度ボビンに巻返した。

2. 6 織物の試作

生糸および撚糸を試作し、精練後2種類の撚糸（無撚り生糸、撚り掛け生糸からの糸）を、京都市産業研究所繊維技術センター（旧京都市染織試験場）に試織を依頼した。たて糸は技術センターにセットしてある糸を用い、よこ糸に当方試作の撚糸を用いた。織り組織は3枚斜文織である。織物設計の詳細は省略する。

2. 7 糸および織物の光の反射特性の測定

糸および織物の光の反射特性の測定を、大阪市立大学佐藤昌子教授にお願いした。測定原理および装置については佐藤先生の論文²⁾に詳述されている。装置は自動変角光度計（村上色彩技術研究所製GP-200型）。糸および撚糸はスライド用ホルダー（プラスチック製）に平行に密に巻取り測定用試料とした。織物はそのまま用いた。試料への光入射角度を45°一定にし、受光角度0℃から90°まで測定した。糸の長軸を垂直方向（たて方向）と水平方向（よこ方向）で測定した。

2. 8 織物の性質の測定

試織物の主として力学的性質の測定を、大阪樟蔭女子大学前川輝彦教授にお願いし

た。結果を川端ら³⁾の方法により表わした。

3. 結果および考察

3. 1 平成15年産繭の性質

秋繭の方が繭糸長、繊度共に若干小さい。これは繭糸の一般的な傾向であるので飼育方法などに問題はなかったと思う。

表 1 平成15年産繭の性質

	本研究			文献値 ⁴⁾		
		繭糸長 (m)	繊度 (d)	繭糸長 (m)	繊度 (d)	備 考
日 9・0×中 9・0 (ありあけ)	15春	1202	4.15	961	4.28	H 2. 春
	15秋	926	3.90			
日 1・2×中 1・3 (しんあけぼの)	15春	1750	2.55	1792	2.16	H 2. 春
	15秋	1381	2.20			
				1536	2.02	H 2. 秋

3. 2 生糸および撚糸の性質

試織に用いた糸の性質を表 2 に示した。

表 2 無撚りおよび撚り掛け生糸からの撚糸の性質

原料：平成15年春繭日 9・0×中 9・0、生繰り生糸

		無撚り生糸		撚り掛け生糸	
生糸	重量	59.9	g	80.6	g
	繊度	31.4	d	29.6	d
3 本片撚り糸	より数	128 T / m		130 T / m	
2 本諸撚り糸	より数	106 T / m		132 T / m	
精 練 前	重量	58.7	g	77.5	g
” 後	”	45.6	g	59.9	g
練り減率		22.3	%	22.7	%
精 練 前	繊度	148	d	132	d
” 後	”				

生糸の計算繊度は29.1 d となるが、実測値の方がやや大である。練り減り率は通常

3. 3 糸および織物の光の反射特性

記号	内 容
E	無撚り生糸→3 本片撚り (278T/m) → 2 本諸撚り (136T/m) E - 1 E - 2
F	撚り掛け生糸 (510T/m) (湿った状態で) → 3 本片撚り (217T/m) → 2 本諸撚り (148T/m) F - 1 F - 2
G	撚り掛け生糸 (510T/m) (乾燥状態で) → 3 本片撚り (246T/m) → 2 本諸撚り (153T/m) G - 1 G - 2

面構造の差が、撚糸の反射特性にも現れている。本試料は未精練のため、セリシんで覆われているから、精練によりこれを除けばより明瞭になるものと考えられる。織物の反射特性については検討中である。

3. 4 試作織物の特性

結果の一部を表3に示した。

この結果、撚り掛け生糸をよこ糸に用いた布は、よこ方向での伸び率、仕事量、レジリエンス、ヒステリシスなどから、若干伸び縮みしやすいことがわかる。なお検討中である。

表3 試織物の力学的性質（よこ糸（west）方向）

測定項目			A 無撚り生糸使用	B 撚り掛け生糸使用	備 考
TENS.	EM	[%]	0.44	0.51	伸び率
	L T	[-]	0.918	0.675	引張特性の直線性
	W T	[gf・C ^{3m} /Cm ²]	1.01	0.86	引張り仕事量
	R T	[%]	60.0	88.2	引張りレジリエンス
BEND.	B	[gf・Cm ² /Cm]	0.6978	0.8851	曲げ剛性
	2 H B	[gf・C ^m /Cm]	0.4319	0.5350	曲げヒステリシス幅

R T：引張りの戻り過程における回復エネルギー／引張り仕事量

5. む す び

撚り掛け生糸および織物用撚糸の作製法はほぼ完了したので、今後は安定した試料を作ることができるようになった。糸および撚糸の光の反射特性から、生糸への撚り掛けの効果があることがわかった。織物への効果については今後検討する予定である。

謝 辞

この研究に当り、多大の御協力御教示を賜りました大阪市立大学佐藤昌子教授並に李沅貞先生、大阪樟蔭女子大学前川輝彦教授に厚く御礼申し上げます。また撚糸および織物の試織および色々御教示頂いた京都繊維技術センターの土屋課長に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 葆光 (財団法人覚誉会) : 第14号31p (2003)
- 2) 李沅貞、佐藤昌子 : 日本色彩学会誌 vol. 23、No. 2 (1999)
“ ” : “ ” vol. 23、No. 3 (1999)
佐藤昌子、李沅貞 : 繊維学会誌 vol. 56、No. 11 (2000)
WonjongLee, Masako Sato : COLOR research and application vol. 26, No. 6
(2001)
- 3) 川端季雄 : 繊維と工業誌 5、277 (1972) ほか
- 4) 山本俊雄 : 蚕糸科学と技術 vol. 30、No. 6 (1991)

《執筆者紹介》



(研究員)

氏名	麓 泉
職歴	武庫川女子大学教授
称号	工学博士
専攻	染色学
趣味	園芸



(研究員)

氏名	曾 根 健 夫
職歴	鳥取大学教授
称号	工学博士
専攻	繊維改質学 染色学
趣味	美術鑑賞 ハイキング



(研究員)

氏名	高 橋 重 三
職歴	京都工芸繊維大学 神戸学院女子短期大学教授
称号	工学博士
専攻	繊維化学
趣味	園芸

2004年3月31日 発行

発行所 財団法人 覚 誉 会

京都市中京区室町通御池南入

Tel 075 (211) 4171