

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 18 号

2007年3月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 18 号

2007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

『赤松』談義	1
--------------	---

論 文

サカティンタの葉に含まれる染料色素の研究	7
麓 泉 寺田 貴子	
染色用に抽出したエキスからの寒椿花卉色素の分析	19
麓 泉	
実用に耐える日光堅牢度を有する インジルビン染色物の製造に関する研究	29
曾根 健夫	

資 料

「水」あれこれ	37
稲野 光正	

～ 卷頭言 ～

『赤松』談義

当研究所の本館は、有名な枯山水の日本庭園が来訪者を迎え、そのあと別館のお茶室へいざなう構造になっている。

このように日本特有の佇まいを形成する本館の玄関先に、陰陽の陽に相当する明るく開けた日本庭園が広がっている。面積にして約1200平方メートル、珍しい芝生の庭園で、この芝生を斜めに横切る形で小高く盛られた行（ギョウ）の路が走り本館に通じている。この芝生の庭を何時の頃から「哲学の庭」と愛称されるようになった。

大正の初期に作成された絵葉書にも既に、この哲学の庭が写真撮影されている。よくよく見ると、その一角に将来庭の中核になる一本の赤松の若木がハッキリ写っている。

当時の施主、6代目矢代仁兵衛翁がこの地を矢代邸宅と定め、現代のような広大な屋敷を築造された時、多分将来のシンボルにと祈りと願いを込めて植栽されたに違いない赤松の若木である。

この絵葉書から推測すると、大きく成長した現代の赤松は数えて樹齢150年、専門家の話によるとそろそろ樹の力が弱まり始め、外敵の侵入を防御している大切な松脂が枯渇してくる樹齢であるとか。このようにして成木に達した当研究所の赤松も、遂に小さな外敵カミキリ虫の侵入を防衛し切れず、目には見えない小さな線虫によってその姿を消すことになった。アッと言う間の出来事であった。残念でならない。

随分、以前のことであるが、当研究所の定例委員会で諸先生方が雑談を交わされていた折、話題が当時猛威を振るっていた松くい虫に及んだことがあった。

JR 新幹線沿線の山々の赤松が、季節を間違えてあたかも黄葉しているかのように見える程、松くい虫に食い荒らされ、今や手の施しようもない状態になっている。何とかならないものだろうかと言うような話であったように記憶している。

この時、当時の所長であった相宅省吾先生の御見解が筆者にとっては、事のほか意外性に富んだものであったので参考までに書き留めることにした。

今や日本中の松の樹が松くい虫によって全滅されてしまうような勢いで異常な事態を招いているが、この現象はよくある樹木の単なる自然淘汰に過ぎない。我々人間では如何ともすることのできない自然の大きな営みであるから、只、静かに見守っておれば良い。じたばた騒ぐものではない、というような戒めの発言であったように記憶している。

言うまでも無く、この問題は一時代を風靡してきた針葉樹林より次の活用樹林の時代へと移行することにより、活用樹林の落ち葉が増加し、これを餌食するバクテリア等の小動物が繁殖、更にその小動物を餌食とするより大きな動物が必然的に増加してくる。このようにして地球上の動植物の自然淘汰が図られて、生命のバランスが保たれていくのであろう。巧妙な自然の大きな営みであって我々人類では如何ともし難い問題であるというような見解であった。

また、一般に樹木は自分自身で自分の肌を美しく草木染して装っている。松の樹は茶色っぽく草木染し美しく着飾っているというのである。ということは木肌の色合いを見ればその地下に存在する金属を察知する事ができる。つまり松が根を下ろしている地中に、含有されている鉄分によって媒染されて茶色っぽくなっていることを知る事が出来るわけである。我々素人にとってはまことに興味深い話である。

このようにして、鉄と極めて因縁の深い赤松が実は砂鉄の精錬工程において、鉄を融解する燃料としてのお役目以外に鉄の性質をも根本的に変え、鋳物と鋼という全く異種の物を造り上げるという大きな役割を演じているようであるが、その一方で、精錬に際し著しく環境を破壊し下流域の農民に絶大な被害を及ぼしてきたことが容易に理解されるのである。

日本人なら誰でも知っている童話の一つに桃太郎の鬼退治がある。その桃太郎が目指す鬼は、大江山に巣くう赤鬼・青鬼である。一体その鬼は何者で、どの様な姿をしていたのであろうか。諸説が飛び交う中、平安朝時

代に至り、現代の我々が一般に連想する鬼の姿が確立されたと言われている。

★ 頭に二本の角を持ち、口に牙、指に鋭く長い ☆

★ 爪、更に虎の皮を腰に巻く赤鬼と青鬼 ☆

このような大江山の赤鬼・青鬼は一体何を言わんとしているのか、その正体は何なのか。

辞典によると、「おに」は隠（おぬ）という言葉から転じたもので姿の见えないもの、この世にあってはならないものを譬えたものであるらしい。

大江山にはかって黄銅鉱を始め、硫化鉱、クローム鉄鉱、銀鉱、更に珍しいモリブデン鉱などが有り、随分日本の近代化に寄与して来たように受止められる。万一これらのことが事実であったとするならば、多種に亘る金属採掘精鉱製錬が夫々周辺の山林や下流域の農地等を完全破壊するなど復旧不可能な状態にまで環境破壊を及ぼしてきたことは避けられないところである。かかる自然破壊・環境破壊を一身に受けて来た農民たちの肉体的経済的苦しみは、到底我々では計り知ることの出来ない厳しいものであったに違いない。被害を蒙った人々にとっては、大江山は正に、憎き赤鬼・青鬼の巢窟であった。

赤鬼は鉄鉱採掘事業が引き起こす公害であり青鬼は銅鉱採掘事業が引き起こす公害であるという相宅省吾初代所長の説話が思い出される。

そこで、これらの問題を解決するために桃太郎が敢然と起ちあがったというわけであろう。それでは桃太郎なる人物は一体何者なのか。究明したい所である。

また平安京時代、赤松は立派な染料植物であると同時に尊い漢方薬でもあった。筆者の青年時代、下宿先の老婆が一年のうち最も寒い時期に遠方で採取した大量の松葉を一本一本綺麗に水洗いした後、空の一升瓶20本位に丁寧に松葉を一杯に詰め込んだ上、寒の冷たい水を注ぎ込み固く密栓して暗所で一年間保存するという作業を毎年繰り返している姿を拝見していた。当時、難病として恐れられていた胸部疾患の妙薬として松葉がこのように利用されていることに驚嘆したものであるが、今改めて赤松の偉大さ

を再認識するものである。

戦前、日本が連合国の経済封鎖に遭い航空燃料に窮したことがある。このとき赤松の根っこから採取した松根油を精製して創った代替ガソリンで間に合わせるという日本人の知恵とど根性に、当時、止むに止まれぬ大和魂に駆り立てられ、海軍兵士として吾が命をお国に捧げるべく従軍していた若き筆者は、大いに奮い立たされたものである。歳を重ね傘寿を越える今日に至っても、この当時に思いを馳せてくると不思議に細きこの身が奮い立ち燃えてくるのである。

このように昔人間の筆者は松の木とりわけ赤松に対し格別の思いを抱き続けているのである。過日、奈良の伝統産業についてテレビ放映されていた中に、書道用の墨の製造過程の実演紹介があった。材料として食用油や、ろうソク等を燃した煤が一般に使用されているが、墨の品質としては赤松の煤によるものが最高であり、これに優るものはないという解説であった。

言うまでもなく、日本の伝統産業に於いては、松脂（ロジン）を欠いて物語ることが出来ない程、ロジンの用途は広い。例えば日本建築が誇る「いぶし瓦」の美しい「いぶし銀」の輝きは「ロジン」の働きにより生まれてくる輝きなのである。更に驚くべきことは日本瓦の粗い表面が「ロジン」によって緻密で滑らかな表面に造り変えられ、艶やかな白銀色の輝きを発してくると言われている。また、珍しい例としては、印肉の製造過程において「木ろう」だけでは温度が高まると液状になり、逆に低くなると硬い固形状態に変化するので、その堅さを調節するために「ロジン」が威力を発揮しているそうである。

その他自然のまま、松明（タイマツ）としての利用もありスポーツ界でも滑り止めとして使用されている。

これ程広範囲に亘って活用されている樹木が他に存在するだろうか。

ときに松はまた、竹梅と並び日本民族にとっては欠く事のできない御めでたい樹木でもある。できる事ならば、公的機関で松の保護対策が講じられても宜しいのではないだろうか。

考えて見れば、松くい虫の犠牲になった赤松の枯れ木を、焼却処分しな

いで、そのままに放置し松くい虫の蔓延化を招いている無計画さに大きな問題があるようにも思われる。一刻もはやく元凶の線虫を絶つため、先ず、運び屋のマダラカミキリ虫を根絶することが先決問題であろう。そのためには被害の早期発見と、枯れ木の速やかな焼却処分の履行が要請されるのである。

不運にもこのまま現況が放置されることになれば、愈々日本産の松茸が我々の食卓から姿を消す日もそう遠くはなかろうと心から憂慮する向きもある。至極、残念である。

そこで 夢物語ではないが、一方策として厳しい自然の中にあって外敵に強く且つ寿命の長い赤松、言うなればロジンを少しでも大量に且つ永い期間、生成し続ける品種改良を目指し官民一体となって衆知を集め能力を結集してみても如何なものだろうか。

以上を以って巻頭言に代えさせていただきます。

平成18年12月

財団法人 覚誉会

事務局長 片 岡 健 夫

サカティンタの葉に含まれる染料色素の研究

麓 泉
寺 田 貴 子
(活水女子大学)

1. 緒 言

中米地域で自生する低木または小高木のサカティンタ（キツネノマゴ科）、学名 *Jusuticia spicigera* Schlecht の葉を数日間水に浸すと、青色ないし紫色を呈する色素が溶出され、各種繊維に染まることが報告されている^{1,2)}。

著者らは、京都府立植物園で植栽されているサカティンタの枝葉を、同植物園の好意と財団法人覚悟会事務局の協力を得て平成18年4月に入手した。

その後、麓は寺田が所有するエルサルバドル産のサカティンタの葉と共に、それらの葉から抽出される色素の染色挙動に関する予備的実験を通じて、当該色素が水溶性でありながらも、還元作用を受けるとロイコ体（偽無色）を呈するという、従来本邦で一般に知られてきた植物染料色素のどれにも該当しない不思議な色素であることを追認した。

しかし、当該色素の化学構造は未発表であり、色素の実用化研究には、その発色機構を化学的な面から知っておく必要がある。そのため、当該色素で染めた絹布から色素を有機溶媒で抽出する簡便且つ効率的な手段により、不純物を可及的に排除して分析用試料を得た。この試料を用いて発色機構に関わる原子団を特定するための赤外吸収分析をおこなうと共に、性状が類似している他の色素についても同様な分析をおこなってチャートと比較したところ、化学構造に関する若干の手がかりが得られたので、それらの結果について報告する。

2. 試料および分析方法

中米エルサルバドル原産種のサカティンタ（A）、および京都府立植物園提供のサカティンタ（B：原産地不明）の葉を試料として実験に用いた。

A種は、著者の一人である寺田が所有する株の種属であり、同じ株から採取した挿し芽を、平成18年初頭より供試栽培して得た葉も併せて用いた。

B種は、京都府立植物園で植栽されている株であり、提供された葉の他に、同じ枝から採取した挿し芽を、同年4月から供試栽培して得た葉も用いた。

なお、A、B双方の生育株は、同属とされながら外見上は既に分化を経た近縁関係にあることをうかがわせており（図1）、耐寒性はA種の方が低い。

葉からの抽出および染色で示す色素挙動は同じであるが、溶解色、および染着色は若干異なっている。

2-1. 試料の作製方法



図1 サカティンタの苗木 左：A種 右：B種

採取したサカティンタの葉を、浴比100倍の水に数日間浸漬して色素抽出溶液を得た。密閉容器中で抽出すると液の表面は紺色～紫色であるが、内部は淡黄色のロイコ体（偽無色）となる。この状態における浸漬液中の酸化還元電位を、(株)佐藤商事製、業務用酸化還元電位計ORPで測定して表1に示した。また、比較のために藍植物の葉も同様条件で密閉浸漬し、液表面が藍色に着色した頃を見計らって酸化還元電位を測定した。

表1 生葉の水浸浴が自然還元して示した酸化還元電位 (mV)

タデ藍	-440	サカティンタ A	-525
インド藍	-555	サカティンタ B	-340
ウオード	-460	用 水	+350

サカティンタの葉の抽出液は、そのままでも染色に対する直接性があり、綿布や絹布を青色～青紫色に染める。また、弱アルカリ性還元浴でロイコ状態として染めることも可能で、被染布との浴比を大きくとって、数日間、日陰の外気温下（10℃前後）で染めると、黒紺～黒色に染めることも出来た。染色布は赤色の蛍光を發し、サカティンタ B 種の葉による抽出液で染めた布は、A 種の葉の抽出液で染めた布よりも蛍光が著しい上に、淡色～中色程度に染めた場合は、暗室内のブラックライト照明下で美しいマゼンタ色を演色した。

一般に染色繊維は、染色液から染着可能な色素を選択吸収しているので、本報の実験においても、葉の抽出液から色素を選別するための便法として染色を利用した。すなわち、サカティンタの葉の抽出液によって青～青紫色の濃色に絹布を染め、水洗乾燥後、95%エタノールに数日間浸漬して染着色素を抽出した。抽出後の布は淡い灰色へと減色し、大部分の青～青紫色系色素が抽出されていることを確認した。抽出液は低温湯煎上で蒸発乾固し、得た色素をデシケータ内で更に乾燥して分析用試料とした。

なお、有酸素雰囲気中では発色するが、無酸素雰囲気中で還元作用を受けるとロイコ体になる点において、サカティンタ色素と挙動が類似するインジゴと比較するために、インジゴの試薬純品を分析に供した。

また、多くの植物の各部位に含まれていて水溶性であり、pH との関連ではロイコ体の形成に似た挙動を示すという点において、サカティンタ色素と類似の性状を示すアントシアニン色素も比較に供した。用いたアントシアニンは赤アサガオ花卉色素で、赤アサガオの花弁をマレイン酸0.5%水溶液に数日間浸して抽出したエキスである³⁾。このエキスは調整後3年以上保冷しておいたもので、絹布を室温で数日間浸けて濃赤色に染め、その染色布を95%エタノール中に数日間室温で浸漬して染着色素を抽出し、抽出液を湯煎上で低温蒸発乾固して得た色素をデシケータ内で更に乾燥し、分析用試料とした。

2-2. 赤外吸光分析

前項の方法で得た試料は、いずれも KBr 錠剤法によって、フーリエ変換赤外分光

光度計（堀場 FT-730）を用い、赤外吸光分析をおこなった。

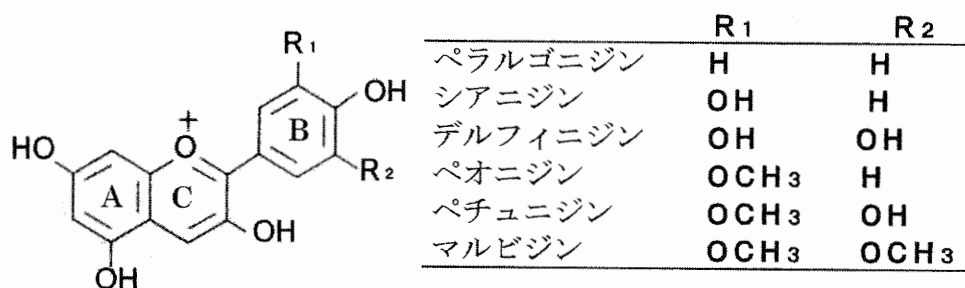
3. 結果及び考察

前項 2-2 の方法による赤外吸光分析で得た透過率／波数チャートを、図 2 ～ 5 に示した。

3-1. 比較色素の赤外吸光分析について

サカティンタ色素と似た挙動を示す色素としては、先に述べたように、インジゴ色素とアントシアニン色素が挙げられる。サカティンタ色素抽出液は空気を遮断すると、共存する酵素の働きで還元作用を受け淡黄色のロイコ体となり、空気に触れると復色するという可逆反応の繰り返しが可能で、アルカリ性還元浴中においても、色素は分解せずにロイコ体となることから、インジゴイド属色素ではないかといわれてきた。しかし、インジゴ染色布にはサカティンタ染色布が演出するような蛍光色が無い上に、サカティンタによる染色布の堅牢度はインジゴと同等ではなく、色素は水溶性であり、直接染色も可能であることからアントシアニン系に属する色素ではないかともいわれてきた。

1) アントシアニンの場合



アントシアニジンの化学構造式

植物体を含むアントシアニン色素から糖を分離したアグリコンには、ペラルゴニジン、シアニジン、デルフィニジン、ペオニジン、ペチュニジン、マルビジンの 6 種類のアントシアニジンが一般的で、赤アサガオ花卉のアントシアニンは、主としてペラルゴニジンから成ることが既に知られている⁴⁾。

本報の比較実験に用いた赤アサガオ花卉色素エキ스는、前述したように、これまで3年間の長期に亘って強酸性（pH 2～3）を維持して保冷したため、大部分の色素配糖体分子が酸による加水分解を受けて糖が離れ、アグリコンになっているはずである。そのため、アグリコン分子は配糖体分子よりも小さく、疎水性が大となれば、配糖体と吸着を競合する染色系において繊維に選択吸収される度合いが大となり、本報の実験で染色された布のアントシアニンは、ほぼペラルゴニジンから成ると考えた。

因に、染色布の測色結果を表2に示した。（被染絹布のaは、布面が平滑な一越で、bは“シボ”のよく目立つ縮緬であった）

表2 赤アサガオ花卉色素エキスによる染色布の色

	被染絹布	最大吸光波長／吸光度	マンセル値	色名*
抽出直後	a	520nm／1.61	9.7RP 4.4/11.0	ローズ・レッド
3年保冷後	b	520nm／4.71	5.2R 3.0/9.7	ディープ・レッド

*新色名事典（日本色研発行）による

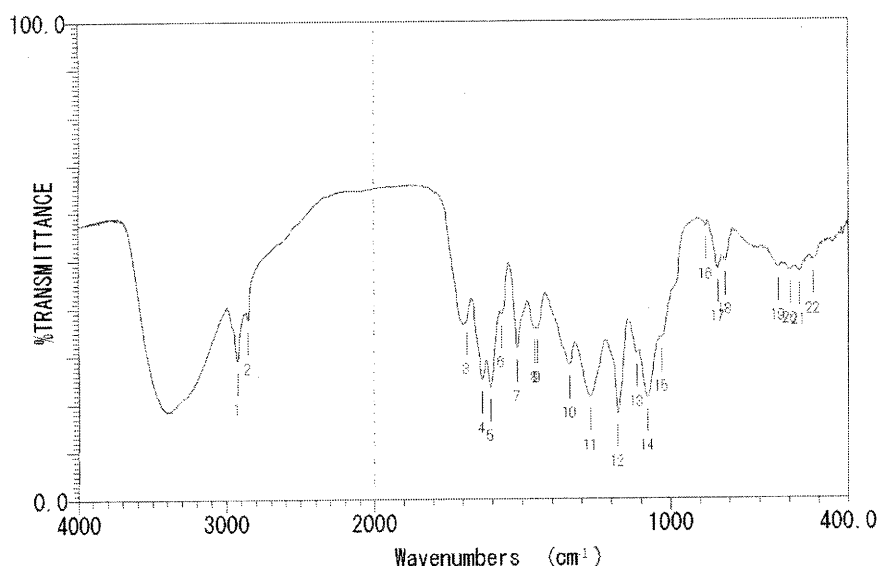


図2 赤アサガオ色素（ペラルゴニジン主体）の赤外線吸収スペクトル

被染絹布が同じではないので厳密な比較は出来ないが、最大吸光波長が同じであることから、含有する色源体に変化はなく、3年保冷後のエキスで染めた絹布の方が格段に濃く染まっていることにより、長期保冷中にアグリコンの占める割合が多くなり、

吸着が促進されるという先述の考えが支持されている。

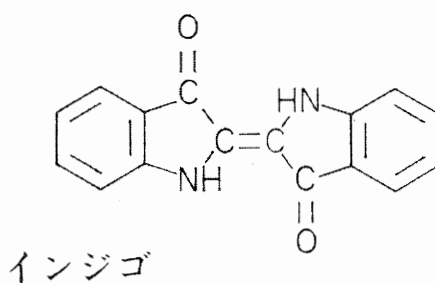
アントシアニジンの化学構造式をみると、A、B環はフェノール性のベンゼン環であり、C環は1個の酸素を持つヘテロ環であるとされているが⁵⁾、この酸素については、環状エーテル型酸素とみなすことも出来、 π 電子密度が不均衡となる構造的な影響でカチオン活性化されていると考えられる。

図2の赤アサガオ花卉色素の赤外線吸収スペクトルを、ペラルゴニジンの化学構造式と照合しながら解析を試みると、まず、 3400cm^{-1} 付近のブロードな強い吸収は、ペラルゴニジン分子のA環とB環に合計4個存在するフェノール型OH基の伸縮振動によるものと推定される。

ピーク番号1 (2924cm^{-1}) と2 (2854cm^{-1}) は、炭化水素環のCH伸縮振動に基づくと推定され、 1700cm^{-1} 以下の波形吸収も、主としてそれら環状結合に由来するものが多いと思われる。たとえば、4 (1635cm^{-1})、5 (1606cm^{-1})、6 (1510cm^{-1}) および7 (1448cm^{-1}) は、環の骨格振動の可能性がある。また、12 (1178cm^{-1})、17 (841cm^{-1}) および18 (816cm^{-1}) は、環に結合して7基存在する $>\text{C}-\text{H}$ の変角振動(面外)による可能性がある。また、ピーク番号11 (1269cm^{-1}) の吸収は、前記した4基のフェノール型OH基の $>\text{C}-\text{OH}$ に基づいたOH変角振動(面内)とみなされる。14 (1078cm^{-1}) は、C環の $>\text{O}^+$ に基づくエーテル型の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸縮振動による可能性がある。

2) インジゴの場合

図3のインジゴの赤外線吸収スペクトルを、インジゴの化学構造式と照らし合わせて見ると、 $>\text{C}=\text{C}<$ の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動が、まずピーク番号1 (1626cm^{-1}) 付近に強い吸収となって現れているようにみえるが、この強い吸収の波数域には芳香環の骨格振動による吸収も重なっていると思われる。インジゴ分子中の2基のイミノ基に



基づくと推定される $-\text{NH}$ 伸縮振動は 3300cm^{-1} 付近にみられる。 $-\text{NH}$ 変角振動(面内)の吸収は、前記のピーク番号1 (1626cm^{-1}) にほぼ重なっていると思われるが、面外の $-\text{NH}$ 変角振動は、16 (754cm^{-1})、18 (700cm^{-1}) の吸収に現れていると思われる。

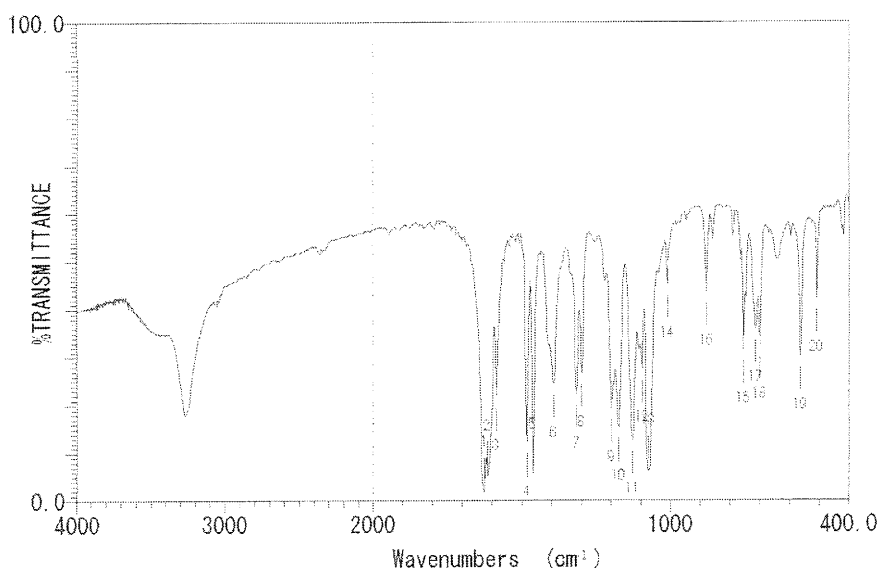


図3 インジゴの赤外線吸収スペクトル

2 基の環状ケトン基 $>C=O$ については、 $C=O$ 伸縮振動の吸収が本来は $1700\sim 1770\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるはずであるが、同じ環にイミノ基があると低波数域に移動すること⁶⁾ が知られているため、この吸収もピーク番号1 (1626cm^{-1}) に重なっていると思われる。

2 基あるオルト置換型ベンゼン環の環上には、 $>C-H$ 型結合が8基残されていて、 $>C-H$ 変角振動（面外）に基づくと思われる吸収がピーク番号10 (1174cm^{-1})、11 (1128cm^{-1})、13 (1074cm^{-1}) に現れていると思われるが、その他の吸収の波数に関しては帰属を同定できなかった。

3-2. サカティンタ色素の赤外吸収について

図4、5の赤外吸光スペクトルを見ると、まず、 3000cm^{-1} 以上の吸収波数において、 3450cm^{-1} をピークとするブロードな吸収が両者共にあり、これをOHの伸縮振動に基づくものとする、図2のアントシアニン色素（ペラルゴニジン主体）の場合に比べれば吸収が比較的弱い。寺田¹⁾は、サカティンタ色素に微弱な金属キレート能のあることを認めており、麓も、予備実験によってアントシアニン色素程度の金属キレート能（OH基が環上で隣接すると大きい）が存在する可能性を認めたので、この場合の結合様式はアントシアニジンと同様に、多価フェノール型縮環構造をとっている

ると同定するのが妥当である。また、それらフェノール型 OH 基の数は、赤外吸収の強さからみて、ペラルゴニジン分子の 4 基を超えない程度であろうと推測される。

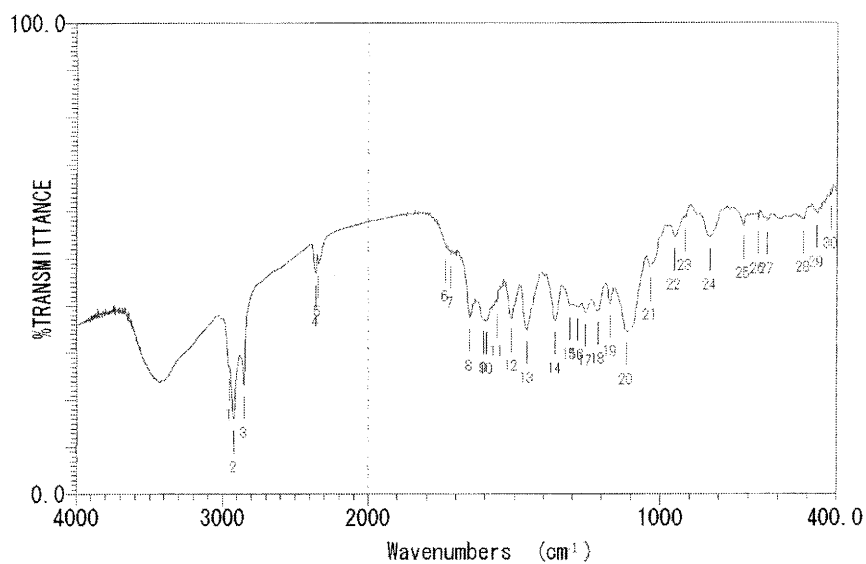


図 4 サカティンタ A 種の葉から得た分析用試料による赤外線吸収スペクトル

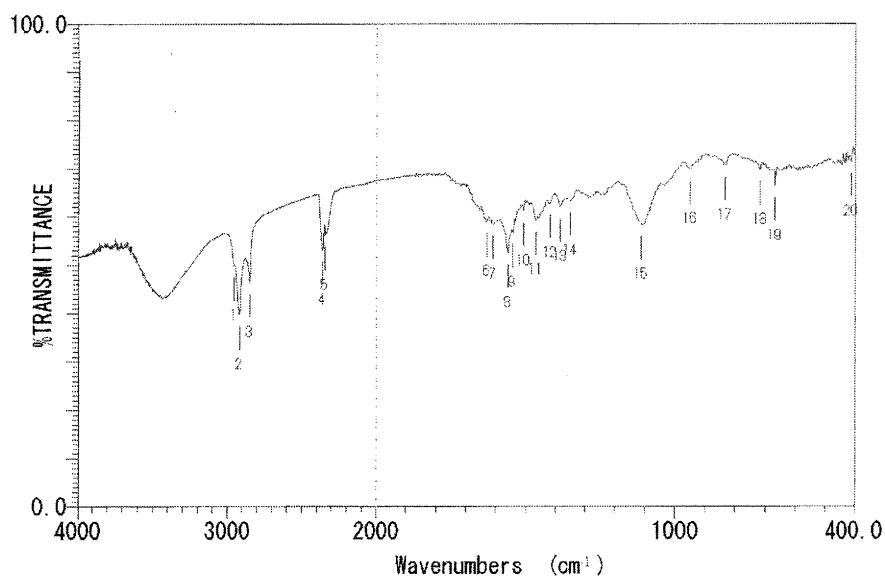


図 5 サカティンタ B 種の葉から得た分析用試料による赤外吸収スペクトル

表 3 サカティンタ色素の赤外吸収波数 (3000cm⁻¹ 以下)

(◎: 強 ○: 中 △: 弱)

A 種試料 (図 4)			B 種試料 (図 5)		
ピーク番号	波数 (cm ⁻¹)		ピーク番号	波数 (cm ⁻¹)	
1 (△)	2952	⇔	1 (△)	2954	
2 (◎)	2922	⇔	2 (◎)	2918	
3 (○)	2850	⇔	3 (○)	2850	
4 (○)	2360	⇔	4 (○)	2360	
5 (△)	2343	⇔	5 (○)	2343	
8 (○)	1655				
10 (○)	1597	⇔	8 (○)	1560	
12 (○)	1512				
13 (○)	1458	⇔	11 (○)	1468	
14 (○)	1362	⇔	13 (△)	1385	
20 (◎)	1117	⇔	15 (◎)	1113	
22 (△)	953	⇔	16 (△)	951	
24 (○)	833	⇔	17 (△)	835	

3000cm⁻¹ 以下でみられる吸収波数については表 3 にまとめた。2918 および 2922 cm⁻¹ の強い吸収と、2850cm⁻¹ の吸収は、図 2 の赤アサガオ色素 (以下、アントシアニンと呼ぶ) の 2924cm⁻¹ と 2854cm⁻¹ に相当し、芳香環型の >CH 伸縮振動とみなされる (インジゴにも 2 基のオルト置換型芳香環があるが、同じ波数の吸収がインジゴで認められないのは、フェノール型の OH が環に共存しないため、>C-H の振動エネルギーが、伸縮よりも自由な、変角振動の方に費やされているのであろう)。

注目したいのは、インジゴの場合に特出していた 1626cm⁻¹ をピークとする強い吸収がサカティンタ色素には見当たらないことである。すなわち、インジゴ化学構造の特徴を担う >C=C< 結合、>C=O 結合に基づいた吸収が無い。

次に注目したいのはインジゴにもアントシアニンにも存在しない 2360~2343cm⁻¹ の特異な吸収がサカティンタ色素試料にあることで、この付近はニトリルの -C≡N 伸縮振動による特性吸収の波数領域である。どのような仕組みでサカティンタ色素分子の発色に寄与しているのかは不明であるが、図 5 でみるように B 種試料の方が出やすいので、蛍光発色にも関連があると思われる。この -C≡N 基は、芳香環で不飽和結合している炭素 >C- と結合して共役系となるモデルが、種々提案できるのであるが、何れも推測の域を出ないために詳述を避けたい。また、分析試料には遊離水が含まれていないから、水が共存する系になると水和して次のような可逆的な結合に

なることも考えられる。



また、さらに還元作用を受けて $>C-CH=N^{\oplus} + 2H \rightarrow >C-CH_2-NH^{\oplus}$ になる反応が成立するとすれば、不飽和結合が消失して芳香環との共役系が成立しないため、ロイコ状態が導かれることもあり得る。なお、ロイコ反応は抽出液を空気と遮断密閉すると自然進行するので、サカティンタの葉に含まれる酵素の役割がその場合の反応に関与していることを考慮に入れたい。

1700 cm^{-1} 以下の吸収はインジゴにもアントシアニンにも同じ波数の吸収が見当るので容易には判別しにくいものの、サカティンタ色素試料で特に目立つ強い吸収は1117および1113 cm^{-1} で、環状エーテル結合 $>O$ に基づく $C-O-C$ 伸縮振動によるとみられる。5員環の場合は1085 cm^{-1} 、6員環の場合は1095 cm^{-1} 、6員環のジオキサン型では1125 cm^{-1} で吸収されるとのことであるから⁷⁾、6員環の可能性が大きい。すなわち、アントシアニンでは、既述したように1113~1030 cm^{-1} の吸収をアントシアニンC環のエーテル結合によるとみなしたが、それと同様な構造をとっている可能性を指摘したい。

そのほか、1655、1597、1560 cm^{-1} などの吸収は、それぞれアミン類のNH伸縮振動が現れる波数域であるが、炭化水素環の骨格振動領域と重なるために、ここでは触れないことにすると、アミン系結合の存在を全く否定しようとするものではない。

4. ま と め

色素の化学構造に関する全体像は、赤外吸光分析のみでは到底把握し得るものではないが、発色に関与する官能基（機能原子団）を同定するため、サカティンタの葉の色素を水で抽出した後に染色し、染色布からさらに95%エタノールで色素抽出をおこなうことで非染色性の不純物を可及的に排除した分析用のサカティンタ色素試料を得た。エタノール可溶に限った試料であるため、インジゴイド属ではないことが既に明らかであるが、赤外吸光分析による特性吸収の同定を試みるために、その吸光スペクトルをあえてインジゴのスペクトルと比較し、また、アントシアニン色素とも比較した、その結果、サカティンタ色素試料にはインジゴに存在する $>C=C<$ 、 $>C=O$ による特性吸収が見当たらず、環状エーテル型の酸素と、フェノール型OH基の存在が同定され、金属イオンとのキレート結合が微弱ながら可能であったことから、アントシアニン色素に近い多価フェノール型の縮環構造がとられているものと考えた。しかし、その一方で、ニトリル型と思われる窒素結合が同定され、窒素結合を含まな

いアントシアニンとは異なる色素であることが確認されるとともに、サカティンタ色素の蛍光発色にも関与する特性吸収であることがほぼ確認された。したがって、青～青紫色のサカティンタ色素は、インジゴの場合とは別形態の窒素結合が不飽和共役結合に与って発色に関与し、インジゴイド属とは異なる機構でロイコ体が形成されるとの推定に達した。

5. 謝 辞

本報の研究をおこなうに当たり、試料のサカティンタ入手について心よくご協力を下された京都府立植物園の各位と、実験の遂行において種々便宜をおはかりいただいた財団法人覚誉会の職員各位に対し、深甚の謝意を表する次第です。

文 献

- 1) 寺田；活水女子大学論文集、第49集健康生活学部編、p. 13 (2006)
- 2) 牛田、寺田、福本、古濱；天然染料顔料会議報告、p. 28 (2005)
- 3) 麓；覚誉会繊維染色研究所論文集14号、p. 9 (2003)
- 4) N. Ishikura; Kumamoto ; *J. Sci. Biol.*, 15. No 2., pp. 29-38 (1981)
- 5) 大庭、ほか；「アントシアニン」、p. 3 建帛社刊 (2000)
- 6) 堀口；赤外吸光図説総覧、p. 178、三共出版刊 (1977)
- 7) 同上、p. 155

染色用に抽出したエキスからの寒椿花卉色素の分析

麓 泉

1. 緒 言

椿には種類が多い。椿の花は付け根から落花するので往年の武士達からは嫌われたと言うが、寒椿の花弁は一枚ずつ離れて散るので山茶花（さざんか）に似ている。寒椿は花期に数多くの花を付けることと、椿のように花弁が肉厚ではないため、色素抽出に際して有機雑物の取り込み量が少ないことからアントシアニン色素の染色材料として早くから著者が注目してきた。

寒椿の花弁をマレイン酸水溶液に浸漬して抽出したアントシアニンエキスは、濃い赤色の染色に極めて有効であり¹⁾、また、その抽出エキスを密栓し、満3年間以上冷貯しておいたエキスを染色に試用しても貯蔵開始時に劣らない好結果が得られたので、長期の保存が利く安定したアントシアニン染料となることを確認した。このように実用性の高い結果が得られたことを機に、現在までにおこなった寒椿花卉エキス中のアントシアニン色素分析の結果をまとめて報告する。

2. 試 料

寒椿（*Camelia hiemalis* Nakai：ツバキ科ツバキ属）は椿とユチャ（油茶）の交雑種で、1925年頃に中国上海から移入されたといわれており、幹の高さは1～1.5mと低く、シシガシラ（獅子頭）と称されている²⁾。シシガシラはその名にふさわしく紅色花卉の八重咲き大輪で、花壇や生け垣への利用が多く、花期は12月～2月の約3ヶ月間におよび、花期中はつぎつぎと多数の花を付ける。

関西でシシガシラと呼称する同じ花を中部地方の人達はサザンカと同一視していることが多いが、真正のサザンカ（山茶花、*Camelia Sasanqua* Thunb.）の花期は10月～12月で、幹の高さは12mにも及ぶ一重咲きであり、寒椿とサザンカの間種とみられるタチカン（寒椿より丈が高いので立ち寒）と共に、これらすべてがサザンカと総称されているようである。

実験に用いた寒椿花卉は、名古屋市名東区内各所の公園にて2002年12月から2003年3月におよんで集めたものである。

2-1. 色素エキス

本報で扱うアントシアニン染料用としては、花卉が肉厚の椿を除けば、それらツバキ属の紅色種すべての花卉を使うことができる。また、散り落ちた多数の花弁が新鮮であれば、掃き集めて使うことも出来る。

試料に用いた色素エキスは、前報¹⁾の実験の際に調製したもので、寒椿花弁を0.5%マレイン酸水溶液に室温で3昼夜以上浸漬して得た濃厚なエキスである。

2-2. 染色布

あらかじめ熱湯で5分間処理した着尺用絹布を用い、前項の色素エキスとの浴比を1:25として、0.5%溶液となる程度の量の食塩を添加し、室温で2昼夜浸けて染め、水洗後自然乾燥した。染色絹布の色はワインレッド(10RP 3/10)で、エキス調整時から3年を経て染めても同じワインレッド(10RP 3/9)に着色し、調製時に比べてカラーバリエーションの劣化がほとんど認められなかった。

3. 色素の分析

椿の花弁のアントシアニン色素に関しては、斯界の権威者である吉玉国二郎博士(熊本大学)からの私信によると、シアニジン-3-ガラクトース、およびシアニジン-3-パラクマロイルグルコースの2種類の配糖体からなっているとのことである。したがって、糖を除いたアグリコンはシアニジンであるが、寒椿は前述したように椿と油茶との交配種であるために、花卉の色素をペーパークロマトグラフィーによって確認することにした。

また、花卉色素エキスで染めた染色布から色素を抽出して赤外吸光分析をおこない、その特性吸収波数について調べた。

なお、アントシアニン色素のアグリコンは、他のアグリコンと区別してアントシアニンと名付けられているが、本報では、アントシアニンの色素源体と称することもある。

3-1. ペーパークロマトグラフィー

(1) 標品の Rf 値

アントシアニンのアグリコン(アントシアニン)同定用の標品として、多くの植物の花弁色素中に分布しているシアニジン、デルフィニジン、ペラルゴニジンの3品目を、前述の吉玉国二郎博士から、ご好意でいただいたので、まず、これら3品目そ



図 1. 標品のクロマトグラム
左：シアニジン
中：ペラルゴニン
右：デルフィニン

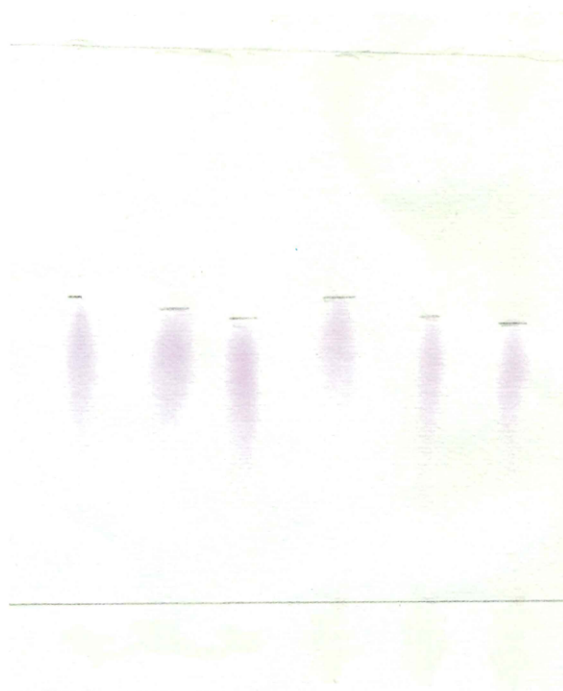


図 2. シアニジンと寒椿色素アグリコンの
ペーパークロマトグラム
左 3 点：シアニジン
右 3 点：寒椿色素アグリコン

それぞれの、ペーパークロマトグラフにおける Rf 値を追認した。

展開用の濾紙には、ADVANTIC #50を用い、15cm×15cm の正方形に切って、その一辺から 2 cm の間隔でスポッティングラインを鉛筆で線引きし、イソアミルアルコールに溶かした標品をその線上に間隔を置いてスポッティングして乾かしたのち、あらかじめ 5 mm 程度の深さに展開溶媒を入れた高さ 16cm、直径 9 cm の蓋付きガラス瓶内に、スポッティングラインを下方にして垂直に立て、蓋をして展開した。

展開溶媒には Forestal solvent³⁾ (AcOH/HCl/H₂O=30 : 3 : 10, v/v) を用いた。

展開結果を図 1 に示したが、標品 3 品目の Rf 値は次の通りであった。

ペラルゴニン：0.70*
シ ア ニ ジ ン：0.56*
デルフィニン：0.37

(＊ 葆光第13号 p 24に掲載の Rf 値を修正)

なお、ペラルゴニジンの Rf 値が、文献値³⁾の0.75に比べて若干低いのは、展開方法の違い（文献で使用されている濾紙は #52 で、展開距離も長い）によると思われる。

(2) 寒椿花卉の色素源体

まず、マレイン酸抽出による冷蔵保存中の寒椿花卉色素エキスを、前項(1)と同じ展開用濾紙のスポットライン上に帯状に付着させて乾かし、 $n\text{-BuOH/HCl/H}_2\text{O} = 7 : 2 : 5, v/v$ を展開溶媒とするペーパークロマトグラフィーを行って、アントシアニン色素を帯状に分離した。次に、その赤い色素帯を切り取り、エタノールに溶かし出して湯煎上で濃縮し、同量の20%塩酸とともに3分間煮沸し急冷したのち、イソアミルアルコールを少量加えて攪拌、震とうして静置すると、塩酸による加水分解で生成したアントシアニジンは上層のイソアミルアルコール層に移動する。この上層液を展開試料とし、前項で紹介した Forestal solvent を展開溶媒とするペーパークロマトグラフィーをおこなった。

その結果、図2に示すように、Rf 値はシアニジン標品の Rf 値と一致した。したがって、寒椿花卉アントシアニンのアグリコン（色素源体）は、椿花卉アントシアニンのアグリコンと同一のシアニジンであることがわかった。

なお、ここで、葆光6号 p. 67、葆光第12号 p. 29で報告していた寒椿花卉アントシアニンのアグリコンを訂正しておきたい。6年前の葆光第12号では、12年前の葆光6号に掲載した結果のみを転載したが、葆光6号では、カラムクロマトグラフィーによる色素分離によって寒椿花卉色素の推定アグリコンを、シアニジン、ペラルゴニジン、ペオニジンの三種混合としていた。その誤りの原因としては、試料色素は花卉から、酢酸／エタノール混液で抽出した試料で、酸加水分解が充分でなかったこと、標品を用いた同定を行わず、可視極大吸収の文献値のみに頼ったこと、などを挙げておきたい。

(3) 寒椿花卉色素のアントシアニン

前項(2)の結果によって、寒椿花卉色素の色素源体（アグリコン）はシアニジン1種類のみと確認したのであるが、その一方で、塩酸加水分解を適用する以前の配糖体のままで、寒椿花卉アントシアニン試料の分別を試みた。

展開溶媒として $n\text{-Butanol} : \text{AcOH} : 1\text{N-HCl} = 7 : 7 : 4$ を用い、ペーパークロマ

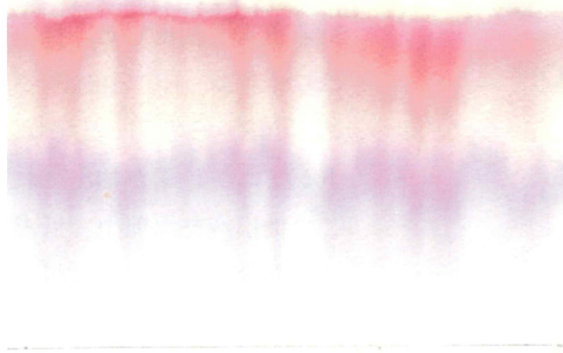


図3. 寒椿花卉アントシアニンのペーパークロマトグラム

トグラフィーをおこなうと、Rf 値の異なる 2 種類の配糖体が分離された (図3)。

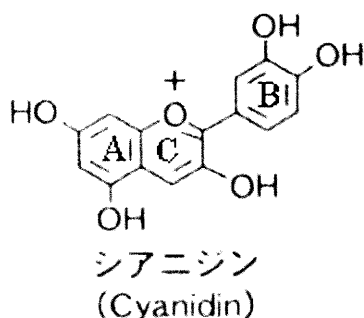
このことは、椿の花弁色素には配糖体が 2 種類存在し、アグリコンは何れもシアニジンとされている先述の吉玉博士から寄せられた情報に一致する。配糖体を形成する糖の個別についても椿と同一であるとまでの確認には至らなかったが、椿と油茶の交配種とされている寒椿の花弁においても、色素構成の遺伝情報は、ほぼ椿から受け継がれているものと推察された。

こうして同じアグリコンの配糖体を分離することが可能であることから、アグリコンを同定する際に酸による加水分解が不十分であると、前述の葆光 6 号におけるカラムクロマトグラムのように、複数の分離帯が出現して色素源体が複数あるかのような誤認につながることもあるので注意したい。

このようにして、寒椿花卉色素の色源体を、シアニジンとして特定できたのみならず、展開溶媒を工夫することによって、その配糖体を分別することも可能であることが立証できたので、ペーパークロマトグラフィーを分析の拠りどころとする研究者にとって得難い収穫となった。また、配糖体の糖が異なると、アグリコンが同じであってもペーパークロマトグラム上で微妙に異なる発色になることが図3から実証された。

以上、ペーパークロマトフィーに関する本報の記載は、2001年7月、(財)覚誉会繊維染色研究委員会で開催した内部情報に基づいている。

3-2. 赤外吸光分析



前項 2-2 で得た染色布のうち、3 年間保冷したマレイン酸抽出エキスを濃色に染めた絹布を 95% エタノール中に 5 日間以上室温で浸漬し、染色色素を抽出した。抽出前後の布の色の変化はワインレッド (10RP 3/9) → アッシュローズ (10R 6/3.5) となり、大部分の赤色アントシアニン色素が抽出されていることを認めた。この抽出液を湯煎上で低温加熱し、蒸発乾固して赤外吸光分析用の試料とした。

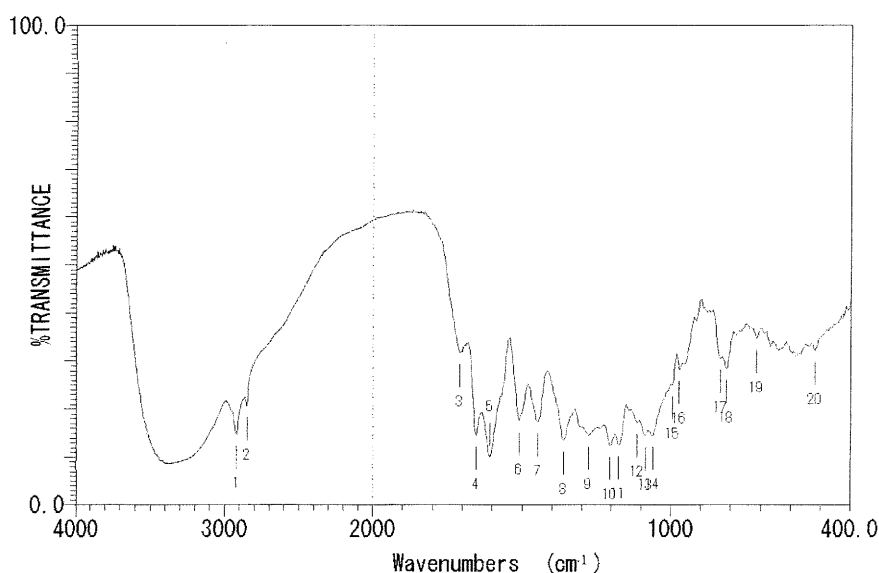


図 4. 寒椿花卉色素（シアニジン主体）の赤外線吸収スペクトル

このようにして得られた試料の由来を考えると、まず、原料のエキスでは、マレイン酸による強酸性液中 (pH 2 ~ 3) で 3 年間にもおよぶ加水分解作用を受けてきたので、寒椿花卉色素のアントシアニンからは糖が外れて、ほとんどシアニジンになっている可能性が高い。配糖体分子は親水性の大きい糖分子と結合しているため分子が大きく親水性も大であるが、染色反応によって絹布に吸収される場合は、配糖体に比べると疎水性で分子容量も小さくなったシアニジン分子の方が繊維内部に吸着されやすいと思われる。したがって、そのようなエキスを染色した布から抽出した色素は、

ほぼシアニジンからなっているとみなされる（このことは、別報⁴⁾の赤アサガオ色素の場合においても実証例がある）。

この色素試料を、臭化カリ錠剤法で、フーリエ変換赤外分光光度計（堀場 FT-730）を用いて赤外吸光分析をおこない、得られた吸収スペクトルを図 4 に示した。

図 4 の吸収スペクトルをシアニジンの構造式と見比べながら解析を試みると、まず 3400cm^{-1} を谷底とするブロードな強い吸収はフェノール型 OH 基の吸収に基づくものであり、シアニジンの構造式を見てもわかるように、その OH の数が 5 個も存在するために巨大な吸収になっていると思われる。因に、フェノール型 OH 基の数が 4 個のペラルゴニジンの場合のスペクトル⁴⁾と比べてみても、同じ波数の吸収が少し大きいことがわかる。

図 4 中のピーク番号（および波数）についてみると、1 (2920cm^{-1}) と 2 (2850cm^{-1}) は、芳香環の C-H 伸縮振動によると思われる。 1700cm^{-1} 以下の波形吸収も芳香環に由来するものが多い。たとえば、4 (1655cm^{-1})、5 (1608cm^{-1})、6 (1510cm^{-1})、および 7 (1448cm^{-1}) は、芳香環の C=C 伸縮振動を含む環振動（骨格振動）の可能性がある⁵⁾。10 (1205cm^{-1}) と 11 (1176cm^{-1}) は環振動の影響を受けたフェノール特有の C-O 間の伸縮振動の吸収であると考えられるが、8 (1360cm^{-1}) には、その第 2 吸収が出ている可能性がある⁶⁾。

13~14 ($1085\sim1060\text{cm}^{-1}$) は、C 環の $>\text{O}^+$ に基づくエーテル型の C-O-C 伸縮振動による可能性がある。

17 (835cm^{-1}) と 18 (816cm^{-1}) は、B 環の非対称三置換体に起因する環振動吸収の可能性があり⁷⁾。

3-3. 寒椿花弁色素の金属キレート能

寒椿花弁色素が、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどの鉄属金属塩によって有効な媒染効果が得られることは前報¹⁾で述べた。このことに関しては、寒椿花弁色素のアグリコンであるシアニジンの化学構造式が示すように、B 環の二価フェノールの OH 基が芳香環上で隣接しているためであることを、本報で論述する機会に強調しておきたい。すなわち、OH 基が環上で隣接すると活性化し、金属イオンとの間に配位が行われ易いからである。一方、ペラルゴニジンを主体とする赤アサガオ色素の場合には、ペラルゴニジンの B 環上においてそのように隣接しあう OH 基がないために、寒椿花弁色素の場合ほどの著明な金属キレート効果が期待されないため、前報では没食子酸の同浴添加で得られる濃色効果について述べた¹⁾。したがって、アントシアニ

ン色素の金属キレート効果という観点からみれば、寒椿花卉色素は構造的に有利な部類に属する色素である。

4. ま と め

マレイン酸を用いて染色用に調製した寒椿花卉色素エキスを試料としてアントシアニン色素の分析をおこなった。ペーパークロマトグラフィーでは、配合割合の異なる複数の展開溶媒を使い分けることにより、1. 色素エキスからのアントシアニン色素の分別、2. アントシアニン色素配糖体の分別、3. 含有するアントシアニジンの同定、という三通りの分析をおこなった。その結果、寒椿花卉色素の色源体が椿の花卉色素と同じシアニジンであり、配糖体も椿と同じように2種類あることを明らかにすることができた。

また、同じ色素エキスを3年間保冷した後も、抽出直後に染めた場合と同様に絹布を濃赤色に染色することがわかったが、なお、その染色布からは色素を抽出して赤外吸光分析をおこなった。その結果、得られた吸収スペクトルの極大吸収をシアニジン構造式との関連において解析することで、色素構造に関する機能原子団の同定を行うことができた。したがって、別報⁴⁾におけるペラルゴニジン主体色素の赤外吸光分析結果と併せ、アントシアニン色素、ひいては天然染料の分析に関して、赤外吸光分析の果たす役割が大きいことを示唆した。

5. 謝 辞

本報の研究を実施するにあたり、アントシアニンのペーパークロマトグラフィーに関する情報を賜り、標準色素を提供下さった熊本大学大学院教授の吉玉国二郎先生に対しまして、心から深甚の謝意を表します。また、実験の遂行に関して協力頂いた当繊維染色研究所の曾根健夫博士、ならびに財団法人覚誉会の職員各位に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 麓；覚誉会繊維染色研究所論文集第14号，p. 9 (2003)
- 2) 北村・村田；原色日本植物図鑑木本編Ⅱ，p 158，保育社刊 (1979)
- 3) M. Shibata, K. Yoshitama ; *The Botanical Magazine*, Tokyo, 82, No. 973, pp. 278-286 (1969)
- 4) 麓，寺田；覚誉会繊維染色研究所論文集18号，p. 7 (2007)

5) 堀口；赤外吸光図説総覧；p. 36, 三共出版刊 (1977)

6) 同上, p. 115

7) 同上, 付図

実用に耐える日光堅牢度を有する インジルビン染色物の製造に関する研究

曾 根 健 夫

1. はじめに

インド藍からインジルビンを抽出採取する方法について、以前から種々検討を重ねてきたが、その主目的は如何にして純粋なインジルビンを効果的に取得するかであった。前報¹⁾でも述べているように、現今ではインジルビンの最も有用な用途は衣料用の染料であろうと思われる。しかも、場合によっては合成化学薬品が、インジルビンの抽出採取に当たって、全く使用されていないことが要求されることがあるといわれている。

最近のことであるが、天然染料により染色された天然衣料用繊維製品に対する世間の要望の状況が地方新聞紙に報道されている。手芸染色領域では、一般に天然藍での生葉染め時に自然発生的に生ずる場合や、インド藍から溶剤を用いて抽出される赤紫色系色素を押並べてインジルビンと呼んでいるようで、その色素により染色された絹布の日光堅牢度（以下堅牢度）が1級にも及ばない程弱いことが指摘されていた²⁾。

しかし一方では化学的に純粋な合成インジルビンによる染色布の堅牢度が3級以上を示すこと³⁾、琉球藍から得られた純粋なインジルビンと思われる色素による染色布の堅牢度が3～4級を示すことが報告されている⁴⁾。筆者は溶剤により単に抽出されただけの赤紫色系色素による染色布の場合と、化学的に純粋なインジルビンにより染色された染色布の場合の間に、大きい堅牢度の相違が存在する原因が、前者の赤紫色色素染色液中には、純粋なインジルビン以外にアルコールに易溶性の赤色系色素が存在することを明らかにしている⁵⁾。

今般の研究の主目的はインド藍から、化学的に純粋なインジルビンを有効的に採取しようとするのではなく、実用に耐え得る程度の少なくとも3級またはそれ以上の堅牢度を有するインジルビンによる染色布を得るための、染浴中のインジルビンの必要濃度やその他の染色条件を求めようとするものである。従って染色に用いるインジルビンを主体とする染料は、純粋のインジルビン以外に、先に指摘した堅牢度の極端に弱い赤色系色素の微量、あるいはインジルビンと堅牢度が同じか、または良好と思わ

れるインジゴであれば少量混入していても差し支えないものと考えた。

染料色素を構成する成分色素濃度比率（以下濃度）と、異なった濃度で染色された染色布の堅牢度との関係を明確にするための実験を行った。

2. 実 験

2. 1 原料インド藍及び使用薬品

インド藍、使用溶剤（変性アルコール）染色用布は前報⁶⁾と同じであった。

2. 2 測定用機器及びその操作

染料色素を構成する成分色素濃度の測定には従来と同じ株式会社日立製作所製高速液体クロマトグラフ（HPLC）L-7000シリーズであった。

カラム及び移動相も前報⁷⁾と同じであった。ただし、カラムは2～3回測定後は移動相の水を0.1%のりん酸水溶液（pH 4）に換え、約20～30分間洗浄し、その後約20分間元の移動相の液で、りん酸を洗浄除去しておいた。

測定用サンプル液は前回と同様の TOYO 濾紙(株)製メンブレンフィルター（DISMIC 25HPO45AN）で濾過してバイアルに注入した。測定量は5 μ Lであった。

測定用機器という程のものではないが、インド藍から抽出された色素液をマスパークロマトグラフィー法（マスP P C法）により分別した。用いたマスP P C用濾紙は TOYO 濾紙(株)製 No. 50に限定した。

2. 3 インド藍から特定色素の分取法

インド藍から求めようとする色素の抽出は前報⁸⁾にやや詳細に記述しているが、今般では抽出液の濃縮を65℃の温水浴で加温されたロータリーエバポレーターを用いて行った。

2. 4 粗製インジルビンの採取及び精製

方法は前報⁹⁾に記す通り。

2. 5 インジルビン、インジゴ等各種色素組成濃度の異なる染料液による絹布の染色

染色用絹布及び染色前処理も前報¹⁰⁾に記す通りである。アルコールに溶解している染料液10mlを、20ml容量の試験管を染色容器として、その中に注入した。約5mlの水を添加、均一になるように十分攪拌後、絹布を軽く丸めて染色液に挿入し、ピン

セットを用いて静かに上下に動かして気泡を除去し、23～24℃の室温にて約24時間放置状態で染色した。

染色後は非イオン系界面活性剤ノイゲン ET140の0.2%水溶液により45～46℃において20分間洗浄した。

2. 6 染色布の堅牢度試験

堅牢度試験は JIS L 0841-1974の基準に準じて行った。

3. 結果と考察

3. 1 インド藍からの抽出液のマス P P C 法による分別層と、それら各層のアルコールによる抽出液の HPLC 分析値

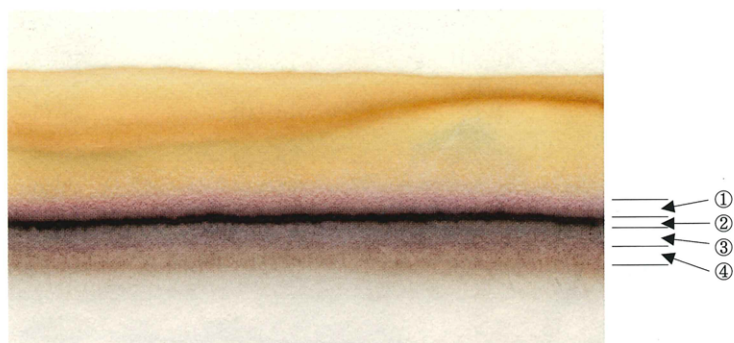


図 1. インド藍抽出液の P P C クロマトグラム

インド藍から抽出された抽出液のマス P P C クロマトグラムを図 1. に示す。上部の黄色ないし黄青系色素部分を除外した残部のクロマトグラムについて、図で示すように薄赤紫色層を①、濃赤紫の太い線状色素層を②、その色素層の下部の上半分を③とし、下半分を④とした。①～④の各色素層を鋏で切り取って分別し、それぞれの切片からアルコールで抽出した各色素溶液の HPLC 分析を行い、結果を表 1. に示した。

表 1. 測定部位別成分色素のピーク定量濃度比率表

		ピーク定量濃度%		
		赤色系色素	インジゴ	インジルビン
保持時間 (分)		0~2.94	3.72~3.74	4.22~4.25
部位 ①		30.166	12.254	57.570
		25.349	9.953	64.050
		26.860	12.313	69.684
	平均	27.458	11.506	63.768
②		11.002	14.714	72.608
		5.837	16.511	77.652
		14.662	15.142	68.681
	平均	10.500	15.455	72.980
③		13.938	8.009	75.045
		3.234	22.172	72.579
		10.301	13.051	76.648
	平均	9.157	14.410	74.757
④		10.290	38.259	51.451
		17.348	27.342	55.309
		9.231	31.990	58.779
	平均	12.289	32.530	55.179

3. 1. 1 P P Cクロマトグラムの各色素層と HPLC によるピークの濃度との関係
上に記したように黄色色素層を切除した残余の P P Cクロマトグラムの最上部層を①の色素層とし、以下順次②、③、④とした。

①の層の色素は薄い紫色を帯びた赤色（ときいろ）を呈し、その色素溶液の HPLC 分析の保持時間4.22~4.25分はインジルビンの存在を示すものと思われ、3回（以後各色素とも3回）測定したその含有濃度の平均値は64.0%であった。保持時間3.72~3.74分のインジゴと思われるものの濃度の平均値は11.5%であった。インジゴより短い保持時間の朱鷺色の赤色系色素の濃度の平均値は27.5%であった。

以上の結果から、この領域の色素を構成する成分色素の64.0%がインジルビンであり、その半分近くがアルコールに易溶性の赤色色素であって、インジゴの量はインジルビンの約6分の1であって最も少ないことが分かった。

P P C分析は、本来濾紙の水分を固定相とし、色素を溶解している溶媒を移動相とする分配型の分別法であるが、本実験では厳密な意味での P P C分析とはいいにくい

が、水に溶解し難くアルコールに溶解し易い赤色系色素や、非晶コロイド状態をなしている故なのか、インジルビンがクロマトグラムの最上位部に多量移動していることが示されている。また水やアルコールに難溶性のインジゴは少量であるが同部位に移動していることも示されている。

②の層の色素は、P P Cクロマトグラムから黒紫色の太い横線状部を切り取って得た切片からアルコールにより抽出した色素である。この層のインジルビンの濃度の平均値は73.0%であって、インジゴの場合の平均値は15.5%であり、赤色系色素の場合の平均値は10.5%であった。これら3種の全色素の約 $\frac{3}{4}$ 近くがインジルビンであって、インジゴの濃度はインジルビンの $\frac{1}{5}$ 近くであって少なく、赤色系色素もインジルビンの $\frac{1}{7}$ と少ないことが分かった。

③の層の色素は、保持時間4.2分のインジルビンの濃度の平均値は75.0%であって、保持時間3.7分のインジゴの濃度の平均値は14.4%で、インジゴの保持時間より短い赤色系色素の濃度の平均値は9.1%であった。これらの数値からみると、3種の色素のうちインジルビンが全体の $\frac{3}{4}$ を占めること、インジゴはインジルビンの $\frac{1}{5}$ で、赤色系色素はインジルビンの約 $\frac{1}{8}$ に過ぎないことが分かった。

以上の結果からみると、この層の成分色素の含有濃度は上の②の場合の値に近いほぼ同じ値を示すことが明らかになった。

④の層はクロマトグラムの最下位にある色素層である。この層のインジルビンの濃度の平均値は55.2%あって、上記各層のインジルビンの値に比べ最も小さい値であって、インジゴの濃度の平均値32.5%は今までの上記各層のインジゴ濃度の約2倍であって、特に大きい値を示していることが分かった。また赤色系色素も②の層以下と同程度の低さを示すことも分かった。

この現象は水やアルコールに特に難溶性のインジゴが移動相としてのアルコールに溶解しないことによるものと思われる。反対に赤色系色素はアルコールに溶解し易く、多くがアルコールに溶解して上方に移動したものと思われる。

3. 2 インジルビンの成分色素濃度別染色物の堅牢度

インジルビンを主体とする色素からなる染料による染色布の堅牢度が、インジルビンの含有濃度の大小に応じて、どのように変化するかを明らかにすることを目的とする実験を行った。インジルビン以外の色素で、堅牢度に関連するのはインジゴと赤色系色素である。インジゴの堅牢度は3級以上の値を、赤色系色素は1級にも及ばない程の低い値を示すことを既に明らかにしている。

インジゴの含有濃度の大きい(1)から、順次最小の(4)への4種の濃度別染色サンプルを作製し、日光に照射して変退色させた結果を図2. に示す。なおサンプルと同時に日光に照射したブルースケールも併せて示した。

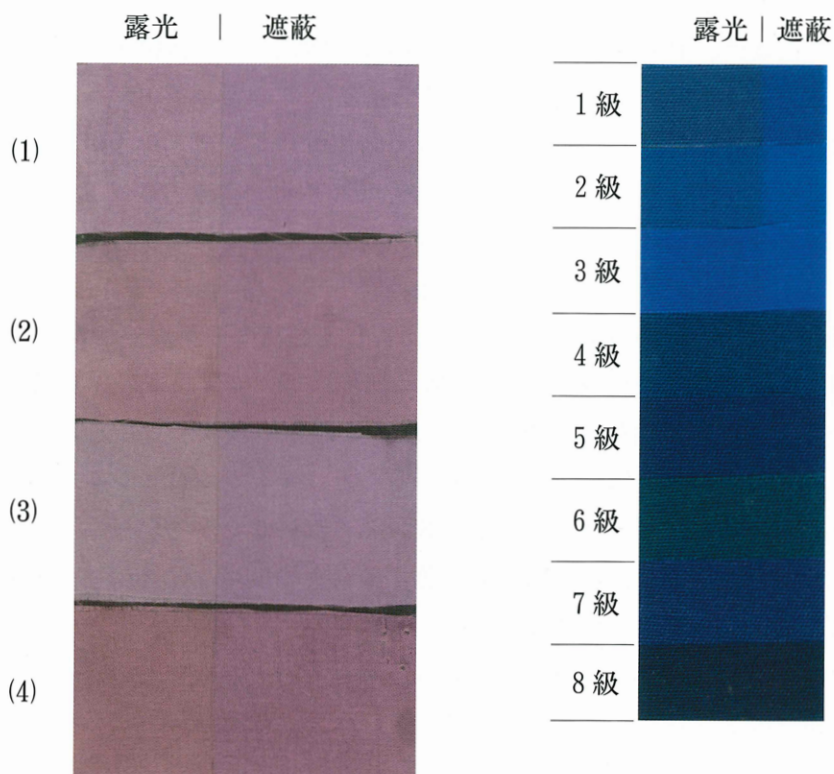


図2. インジゴ濃度別変退色染色試料と判定基準ブルースケール

サンプル番号(1)のインジゴの含有濃度91.8%は表1. では求められていないが、再度P P C処理による精製で、含有濃度を上昇させることが可能であった。

各サンプルの染色溶液中のインジゴ、インジゴ及び赤色系色素の含有濃度と堅牢度との関係を表2. に示した。

サンプル(1)はインジゴの含有濃度が91.8%、インジゴは6.6%であるが、赤色系色素は1.3%であって、染色布の堅牢度は3～4級を示すことが分かった。

このことはインジゴの堅牢度と同じか、或いはそれ以上の堅牢度を示すインジゴが6.7%含まれており、極端に堅牢度が低い赤色系色素の含有濃度が非常に小さいことによるものと思われる。

サンプル(2)ではインジゴの含有濃度が80.5%、インジゴは14.6%で、赤色系色

表 2. 含有インジルビン濃度の多い順別 4 染色試料の堅牢度

	含有色素	各色素濃度 (%)	堅牢度 (級)
(1)	赤色系色素	1.3	3~4
	インジゴ	6.6	
	インジルビン	91.8	
(2)	赤色系色素	4.2	3
	インジゴ	14.6	
	インジルビン	80.5	
(3)	赤色系色素	4.9	2
	インジゴ	20.7	
	インジルビン	74.3	
(4)	赤色系色素	19.9	1
	インジゴ	14.6	
	インジルビン	65.4	

素は4.2%である。このサンプルの堅牢度はブルースケールと照らし合わせて 3 級と判定された。(1)に比べてインジルビンの濃度が11.3%少ないことと、赤色系色素が2.9%多いことに堅牢度低下の原因があるものと思われた。なおインジゴ含有量の増大は影響しないものと思われる。

サンプル(3)ではインジルビンの含有濃度が74.3%、インジゴは20.7%で、赤色系色素は4.9%であつた。この染色布の堅牢度は(1)、(2)に比べて低く、2 級程度と判定された。インジルビンの濃度が6.2%少ないことが堅牢度に最も大きく影響しているものと思われる。それは赤色系色素の含有濃度が(2)の場合と同じような値であることから、赤色系色素は堅牢度には殆ど影響していないものと思われる。

サンプル(4)はインジルビンの含有濃度が65.4%であって、(3)のそれに比べて8.9%少ないことと、赤色系色素の濃度が15%も大きいことが、染色布の堅牢度を大きく低下させたものと思われ、1 級程度と判定された。インジゴの含有濃度14.6%は堅牢度には関連していないものと思われる。

以上の実験結果から、インジルビンによる絹染色布で、実用に耐え得る堅牢度が 3 級またはそれ以上を有する染色布を得るには、染色浴中のインジルビンの濃度が80%以上であって、赤色系色素の濃度は 4 %以下であることが必要であるものと思われる。

4. 結 論

実験の全工程を通じて更なる検討の余地を残しているが、一応下記の結論を得た。

インジルビン特有の色相を保ちつつ、実用に耐える 3 級以上の日光堅牢度を有する絹染色布を得るには、必ずしも化学的に純粋なインジルビンを用いる必要性はなく、染色浴中のインジルビンの濃度は80%以上で、赤色系色素の濃度は 4 %以下である条件を満たす染色浴が必要であることが明らかになった。

謝辞：本研究を遂行するに当たり、財団法人 覚誉会及び同財団指月林の各位から多大のご支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 曾根健夫；葆光，第17号，p. 31 (2006)
- 2) 高橋誠一郎；私信
- 3) 曾根健夫；平成17年度第 1 回(財)覚誉会繊維染色研究委員会報告 (2005)
- 4) 村田博司他；繊維学会誌，Vol. 61, No. 3, p. 45 (2005)
- 5) 曾根健夫；葆光，第17号，p. 39 (2006)
- 6) 曾根健夫；葆光，第17号，p. 33 (2006)
- 7) 同上
- 8) 曾根健夫；葆光，第17号，p. 34 (2006)
- 9) 同上
- 10) 同上

「水」あれこれ

稲 野 光 正

1. 水のふしぎ

我々人間の最も身近にある物質、そして最も重要な物質が「水」です。地球は「水の惑星」とも云われ、水がなければ動物、植物その他あらゆる生命体は存在しなかったでしょう。

人間は60～70%が「水」であり、植物は平均90%が「水」であると云われています。「水」の特殊な性質のおかげで地球上に生命が発生し、進化して種々の生物が存在しています。生物は「水」なしでは生きていくことはできないのです。特に我々人間は「水」なしでは数日しか生命を維持することはできません。

「万物は水から生じ水に帰る」と云ったのはギリシャの西洋哲学の始祖タレスですが、「水」が物質としてきわめて奇妙な物性を多く有していることは、ごく最近まで議論されてこなかったのです。私達の身近にある「水」がまだまだ知られていないことの多い物質であることに改めて驚くばかりです。

地球が誕生してから、およそ46億年になる中で、人間の生命が誕生し、さまざまな形で水と共存してきました。液体の水、固体の水（氷）、気体の水（蒸気）を我々人間は日常生活で普通にあたり前の様に使用しているのです。そして、その「水」は自然界の中できわめて異常な性質をもつ物質でもあることに気づいていないのです。

水の中に氷を入れると、氷は浮きます。誰も不思議に思いません。しかし液体より固体の方が軽い物質は2、3の例外[※]を除いて「水」と「氷」以外にありません。普通の多くの物質は固体は液体より重くて、液体の中に沈みます。物質は凝固する時、体積が減少するからです。氷が水中で浮くというのは異常な性質なのです。しかし、もし氷が水より重くて、水中に沈むとしたら、気温が0℃以下になって氷が生成し、底へ底へと沈んでいくことになり、全体が氷になると、すべての動物、植物の生命に重大な影響を与えることでしょう。

※) ^{ソウエン} 蒼鉛の合金と、シリコンやチタンの一部に液体より固体の方が軽いと言われているものがあります。

さらに異常性と云えば、4℃の水が0℃の水より重いということです。

「湖水の気温がずっと下がっても、深いところは4℃の液体であり、上に冷たく軽い水と氷があって、熱が逃げにくいというえに、水は熱の良導体ではないので深くまで凍りません。気温が上がる過程では、0℃から暖まった水はどんどん下に沈み、対流で熱を伝え、全体が4℃になると大循環が起こり、上層と下層の水が混合し、いろいろな溶けた物質も混合します。水は暖まりやすく、冷えにくいことが、常温付近に生きる生物にとってはありがたい性質になります」

宇井純沖縄大学教授がNHK人間大学で説明されていました。

この様な「水」の示す異常現象は、水分子が極性分子で、双極子モーメントを持つことにより、水分子中のマイナス電荷を持つ酸素原子と、プラス電荷を持つ隣の水分子の水素原子との間にクーロン力が働き、水素結合を形成するからと説明されています。さらに液体の水は水分子が水素結合により集合した $(\text{H}_2\text{O})_n$ のようなクラスターを形成しているとの説もあります。

図1に水分子の構造、図2に水の水素結合例を示した。

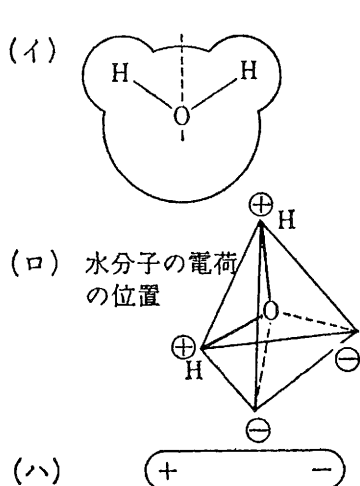


図1 水分子の構造

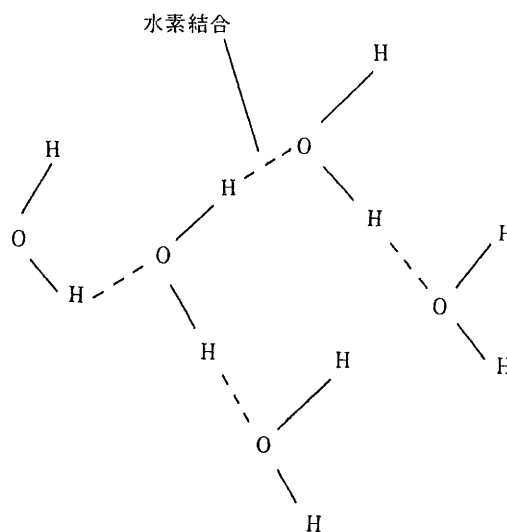


図2 水の水素結合例

「水」の分子式が H_2O と習ったのは、小学校か中学校の理科の時間だったと思います。「水」が0℃で凍り、100℃で沸騰すると教えられたのもこの頃だったのでしょう。

物質が固体から液体に変わる融点、液体が気体になる沸点は、分子の重さ、すな

わち分子量によって定まってきます。化学では、周期律表（メンデレフ、スネル）によって、同族の化合物は似た様な性質を示すことが知られています。しかし、「水」だけは、物質として異常な性質をもっています。

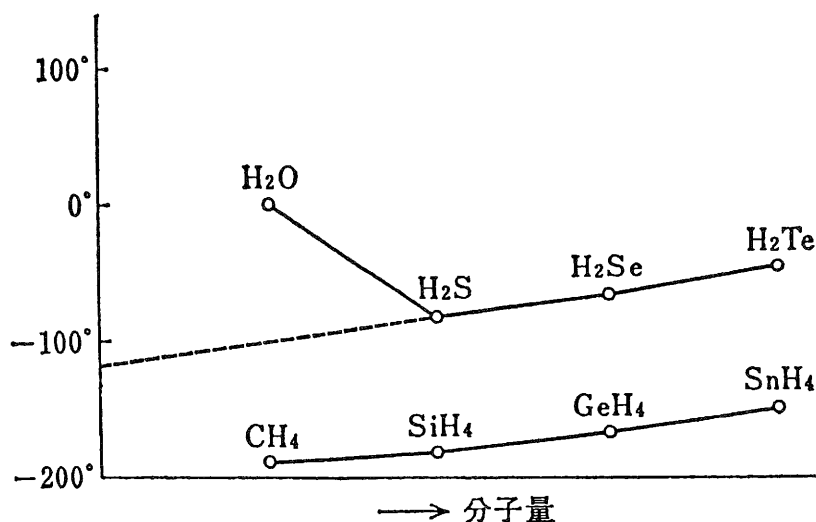


図3 水素化合物の融点

図3は元素の周期律表で酸素族として分類されている化学的性質のよく似た、酸素（O）、硫黄（S）、セレン（Se）、テルル（Te）の水素化合物の分子量と融点の関係を示したものです。

H₂S（硫化水素）、H₂Se（水素化セレン）、H₂Te（水素化テルル）は分子量に比例して融点が徐々に上昇していますが、H₂O だけはこの傾向から大きく外れています。この図から水の分子量18から予想される融点は、ほぼ-110~-100℃であるはずですが。

しかし実際の H₂O の融点は 0℃です。参考迄にメタン（CH₄）で始まる IVB 族の CH₄、SiH₄、GeH₄、SnH₄ は分子量にほとんど平行していることから、水の異常性が良くわかります。

図4は同じく水素化合物の分子量と沸点の関係図です。この図からは H₂O の沸点は-80℃ぐらいでなければなりません、水の沸点は100℃です。（精確には平成2年から国際的取り決めで水の沸点は99.974℃に改正されています。）

この様に「水」は分子量18であるのに、はるかに大きな分子量の化合物が示す融点や沸点を持っていることになります。

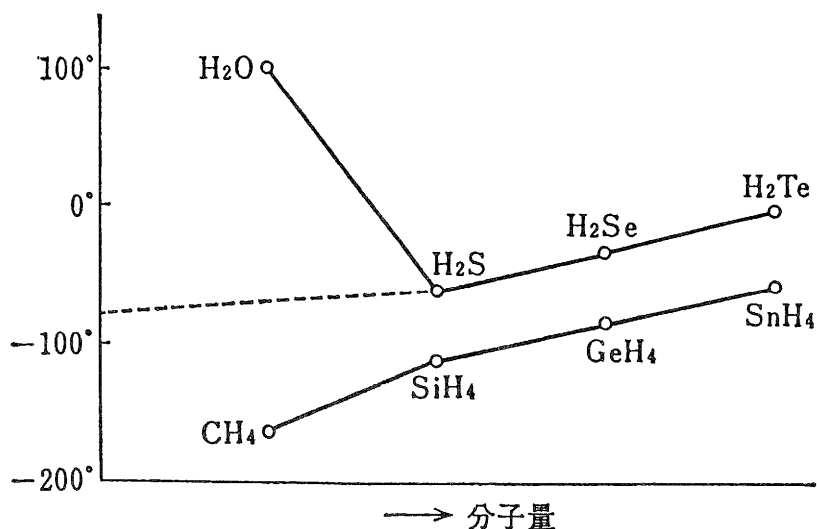


図4 水素化合物の沸点

我々の身の回りにある最もありふれた物質が、実は考えたこともなかったような不思議な複雑な性質をもっていることに改めて驚かされます。

水はときにより、液相、固相、気相を示し、分子式は H_2O で、分子量は18、 0°C で凍結し、 100°C で沸騰する。さらに 4°C で体積が最小となる極普通の物質と思ってしまう、水のもつ異常な特性に気がつかないことが多い。

古く大正12年刊の亀高・徳本共著の「理論応用・無機化学」に次のように記されているとのこと。

「水はもっとも普通に扱われる液体であるが、

- ① その性質は多くの物質より異なる点が多い。成分元素はいずれも液化し難いものなので、その化合物たる水も液化し難き物質であるべきと思われる。 NH_3 (17)、 CH_4 (16) もみな気体であるのをみても H_2O は気体であるのが当然。
- ② 温度の降下に伴い蒸気圧が急に小さくなること、摂氏4度において体積がもっとも縮小すること、比熱、蒸発熱、融解熱等の値がいずれも大なること等も他の液体にはみないところである。」

今回、大正時代にすでにこの様な考えの先生が存在を知り、ただ驚きです。

2. 自然水

日本は昔から良い水に恵まれ、多くの場所で「自然水」が尊重されてきた。「水」

の味の微妙な差異がわかるのも日本人とも云われている。京阪神で名前のよく知られた名水は、やはり「宮水」であろう。灘の生一本のもとになる六甲山系の地下水である。灘と並ぶのが京都の伏見の「伏水」である。しかし、水質の良い昔の様な地下水は少なくなりつつあるとのことである。かつて京都で名水と呼ばれる井戸水が3ヶ所あったと資料にある。「醒^{さめ}ヶ井^{が い}」「縣^{あがたい}井^{そめい}」「染井」である。さらに御所の三名水というのもあって、「祐^{さちのい}井」と「縣井」「染井」と共通している。名水中の名水との説もあるが、「染井」を残して涸れてしまったようだ。御所のすぐ東側にある梨木神社の境内にあり、井戸にフタをしてモーターで必要な時に汲み上げているとのこと。「染井の水保存会」が地元にあるが、鴨川の堤防工事で、地下水の水がどう変化するか心配との声もある。その他、御香宮神社、醍醐寺、洛西の松尾大社にも「亀ノ井」という名泉がある。京都にはこれまで「名水」が多かったが、水をめぐる状況は次第に悪くなっていく様である。日本全国にある多くの「名水」「美しい水」もいつまで守り通せるのだろうか。

3. 浄水器、電解水

日本は島国であり、森を源とする豊富な水に恵まれて「水の国」とも云われている。山間に入り、谷川の水を両手ですくって飲んでみると、すき通る様な旨さを感じたものです。

自然環境に恵まれ、森林資源を育て、水を大切にしてきた。その日本各地で、私共が飲み水としてきた「水道水」が、まずい、カビ臭いなど問題になっている。

人間は1日平均約3000ccから4000ccの水を必要として、2000cc～2500ccを汗や尿として排出すると云われています。水なしでは1日たりとも生きていくことはできないのです。この様に飲み水としている水道水が、生態形の破壊もあり、場所によっては大きい問題となっています。飲料水の大部分を占める水道水の浄化、改良が現在重要な課題となっています。水道水自身の化学的処理も考えていかなければならない状況です。

日本の水道水がまずくなるだけでなく、発がん性のある「トリハロメタン」などが、水道原水から検出されたなどと聞くと、いろいろな「ミネラルウォーター」や水道蛇口に簡単に取り付けられる各種類の家庭用「浄水器」が増えてくるのもうなづけます。

浄水器、整水器と称する中にも、多くのタイプがあり、性能、効能も多種多様である。使用前に良く吟味して使用すべきであろう。

水は毎日口にするものなので、「おいしさ」「安全性」だけでなく、「健康的」という水選びの新たな基準が問われだしています。

人間の体の2／3、血液の83％は水で構成されている。「水こそ生命の源であり、健康維持には体に良い水を飲もう」と深層水、ミネラルウォーター、アルカリイオン水、電解水、電解還元水などが開発されてきたのもうなづけます。

最近、電気分解技術の向上に伴い、開発された「アルカリ還元水」「酸性水」などの電解水があります。さらに高度な処理をして、多機能の特性をもった「強酸性電解水生成器」が開発されていて、特に注目されています。

宇宙機構が目指す宇宙用の水再利用のシステムに使用されたり、医療用にも電解還元水、電解酸性水が各部門で多様な用途で使用されだしています。

水を電気分解すると、マイナス極に還元水（活性水素水）が、プラス極に酸性水が得られる。還元水の優れた点は、酸化の抑制と腸内異常発酵が発生させる有害物質の抑制にある様です。陽極側に出る酸性水は収れん作用があり、肌水としても知られています。

4. 終わりに

水の基本化学式は H_2O ともっとも簡単です。そして他の多くの物を溶かす力があります。しかし私達は飲むことができます。どんな料理に使っても旨くなります。液状の水より固体の水の方が軽い不思議な物質です。海の上だけが凍って、多くの海の生物は海の中で（4℃に近い温度の中で）氷河期時代を生きのびてきたのですから。

現在人間が使える水は、地球上にある水のごく一部です。97.5％は海水であり、直接の利用は限られています。2.5％の淡水の半分以上は極地や高山の氷として固定されていて、利用し易い地下水、湖沼水、河川水は0.3％にすぎないのです。水はやはり貴重な材料です。

自然と人間の共通部分は水です。自然と共存していかなねばならぬ私共人間は、水の存在を考え、水と共生するために、もっともっと「水」を知らねばならない。

人間だけでなく、生物にとって、なぜこれほど多くの水が必要なのか？ 水の生体への働きはどうなのか？ 今後生命現象を解析していこうとすれば、水の本質的な物理的、化学的性質を解明していくことがいよいよ必要になってきます。

私達のいちばん身近にあって、未だわからないことの多いものは「水」かも知れません。「水」ほど不思議な化学物質はありません。

参考文献（引用した資料）

- (1) 久保田昌治「水のはなし」日刊工業新聞社（1995年）

- (2) 上平 恒「水とはなにか」講談社（1993年）
- (3) 宇井 純「日本の水を考える」人間大学NHK（1994年）
- (4) 前野紀一「氷の科学」北海道大学図書刊行会（1990年）
- (5) 化学史・常識を見直す 日本化学会（1988年）

（図1～図4は参考文献(1)(2)より引用したものです）

《執筆者紹介》



(所 長)

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	稲 野 光 正
職 歴	株式会社 村田製作所
称 号	工学博士
専 攻	繊維化学 高分子材料
趣 味	囲碁 散歩

2007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