

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 19 号

2 0 0 8 年 5 月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 19 号

2008年5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

ごあいさつ	1
-------------	---

論 文

クルマバアカネの染色に関する研究	3
------------------------	---

麓 泉

日本茜の色素成分および染色性に関する考察	13
----------------------------	----

麓 泉

インド藍中のインジルビン以外の赤色系色素の分別採取 及びそれらの色素についての一考察	23
---	----

曾根 健夫

ごあいさつ

この度、論文集「葆光」第19号を発刊できましたこと、ひとえに皆様の日頃よりの格別なるご指導、ご鞭撻のおかげと、厚く御礼申し上げます。

加えまして、今年度の本財団活動、諸行事が滞りなく執行できましたことを此処にご報告致します。皆様のご支援ご協力に心より感謝申し上げる次第です。

われわれ財団法人覚誉会は、繊維染色に関する学術研究に寄与し、淳風美俗の育成に貢献する、という二つの目的を車の両輪として、青少年の家「キャンピング指月林」と、「繊維染色研究所」の発展とその活動に全力を傾けております。

論文集「葆光」では当研究所の一年間の成果をまとめ、広く社会に発表しています。

ここから、創刊以来さまざまな発明が生まれてきました。そうしたなか、平成9年に出願致しました「インジルビンの製造方法（曾根健夫研究員）」が、この度無事、特許登録を完了致しました。現在、特許出願（平成16年）中であり「アントシアニン色素を含む染料溶液及びそれを用いた染色方法（麓泉所長）」の特許査定が続き期待されるところです。

本年12月1日に全面施行されます、新公益法人制度のもと、創設者「初代会長矢代仁兵衛翁」の悟りと教えを支えとして、財団活動の成果により、青少年が思いやりある、やさしい人間に成長してくれるよう、また、新たな天然染料の開発と利用が進歩発展しますよう、旧に倍して努力する決意です。

発刊にあたり、引き続き皆様のご理解ご高配を賜りますようお願い申し上げます。ごあいさつとさせていただきます。

平成20年 5 月
財団法人覚誉会 事務局

クルマバアカネの染色に関する研究

麓 泉

1. 緒 言

クルマバアカネ（車葉茜）*Rubia Cordifolia* subsp. *pratensis* (Maxim.) Kitam. の分布は、植物図鑑¹⁾によると、温帯、暖帯：本州（中国地方）・九州（北部）・朝鮮半島・中国東北部・ウスリー・アムールとされているが、現在の本邦では分布が極めて限られ、絶滅危惧種に指定している自治体も多い。そして、日本茜（*Rubia Akane* Nakai）が山地の林縁に自生するのとは対称的に、海岸地帯で自生するという特殊な生育環境をもっている。そこで、クルマバアカネの自生地における生育状況と、これまでの3年間における自家栽培の生育状況について報告するとともに、日本茜との比較においてクルマバアカネの染色性に関する実験を行い、日本茜に劣らない茜色を得る改良染法について検討した。

2. クルマバアカネの自生環境

2007年6月、本邦自生地のひとつである福岡県福津市津屋崎（旧、宗像郡津屋崎町）の海岸を探訪した。海岸の黒松防風林の林縁道路の脇に、目指すクルマバアカネが点々と小群落を形成して自生していたが、視野一面に群生している状況ではなく、開発による絶滅を防ぐには保護が必要であろうと思われる。元岡山大教授の中原清士博士の説によると、本邦のクルマバアカネの自生には製塩地が関わっているので、昔、製塩地であった場所を探せば自生地が見つかる、とのことであったが、津屋崎の歴史を調べると、まさしくその通りであって、過去には製塩業で栄えた貿易港であったという²⁾。製塩の際の副産物である“にがり”は豆腐の製造に欠かせぬ材料であり、豆腐の原料である大豆と、“にがり”がセットで各貿易港を往来したために、大豆にクルマバアカネの実が混在していて、塩貿易港の近辺がクルマバアカネの自生地になったのであろうという興味深い説である。

3. クルマバアカネの栽培

2004年春、前記した福岡県福津市の「津屋崎藍いろの会」主宰 渋田和美氏から送

られた1株から挿し芽をおこない、また、その年の秋に送られてきた実（漿果）を播種して、名古屋市名東区内で園芸用培養土によるクルマバアカネの栽培を行い、3年後に多数の生育株を得た。葉は光沢のある肉厚の心形または披針形で、八枚を車状に輪生するが、一方、山地に自生する日本茜は光沢のない薄い心形の葉を四枚輪生する。また、日本茜が林縁の半日陰の場所を好み、著者による過去の栽培経験によれば強い浜風による塩害に耐え得なかったのに対し、クルマバアカネの葉は、終日陽地を好む照葉性で、海岸地帯の強い紫外線と潮風に耐えるように多肉質へと進化したものと思われる。

また、挿し芽株は親株の形状をそのまま継承して新芽も八枚葉を輪生するが、実生による幼生は四枚葉で、その年は冬に地上部が枯れるまで四枚葉を増やしながらか伸び続け、翌年の新芽も四枚であるが、成長の過程で五枚葉、六枚葉を生じ、3年目になると八枚葉を出すようになる。（写真1参照）

むつばあかね（六葉茜）の異名を持つ西洋茜（*Rubia tinctorum*）も、実生一年目は四枚葉を輪生しながら育つので、これらを *Rubia* 属に共通した発達形状としてとらえると発生学的に興味深いものがある。

4. 染色方法

染色性について、日本茜と比較する実験を行うとともに、日本茜による茜色に近い色を得る染法を検討した。



写真1.

上、成熟したクルマバアカネ
中、挿し芽（着根後の新芽も八枚葉）
下、実生発芽（四枚葉）

4-1. 材 料

前記したクルマバアカネの栽培根を2007年4月に掘り上げて、播種および植え付け後3年を経た根を染材に用いた。

また、比較のために用いた日本茜も、同じく播種または植え付け後に3年を経た自家栽培によるものとした。

4-2. 色素抽出と染色方法

4-2-1. 常法による染色

日本茜を用いて染める際の常法染色を、クルマバアカネによる染色に適用すると、後述するように狐色程度にしか染まらないが、その理由として、根に赤色色素が存在しないからではなく、雑色素が多すぎるためであろうということを、過去の分析例³⁾から推察したので、その要因を排除する方法を考えた。

まず、日本茜に適用されてきた常法染色について述べる。

一般に、日本茜はインド茜、西洋茜に比べて赤色色素の含有量が少ないため、茜色の染色法については、10人の染色家がいれば10通りの方法があるといってもよいほど並一通りではないのであるが、公約的に述べるとつぎのようになる。

① 米を使って雑色素を抜く。

古くは、平安時代前期の延喜式でも示されているように、材料に米を併用する方法であって、多量の米を煮た粥に茜の根を浸けると黄褐色の雑色素は米に選択吸着される。その理由は現代の科学知識を以てしても未だ判然とした解決に至っていない。

この工程をおこなうことの欠点としては、操作が煩雑化することと、往年においても米凶作の年には行い難かったであろうと思われる。それらの理由もあって平安時代後期になると茜染めは衰退し、室町時代になると全く廃れていたようである。また、熱い粥に浸けると有用な茜色素の一部が随伴して除去されてしまう欠点もある。

② 煮煎1煎目の液を捨てる。

材料の根を何回も煮煎して茜色素を抽出するが、最初の煮煎液を廃棄する方法である。これは比較的溶出しやすい低分子の黄色系色素を選択的に排除しようとする目的で行うので、米を使わずに済む簡便法としてよく行われるが、少量の茜色素が随伴して排出される欠点がある。また、2回目以降の煮煎では米酢や酢酸を用いる酸性抽出が一般的である。

③ 媒染剤には、明礬、または椿灰を用いる。

どちらもアルミニウムイオンを含む媒染剤であるが、前者は酸性、後者はアルカリ性の液となるから、媒染反応には大きな差があると言わねばならない。

【明礬（硫酸アルミニウム・カリウム）】……強酸のアルミニウム塩を含む複塩であるために水溶液は pH 3～4 の酸性となる。絹などの両性イオン型繊維はアルミニウムイオンを吸着し、水洗時の水和により、繊維分子のアミノ酸残基とアルミニウムイオンの間で強固な配位結合が形成される。

【椿灰】……アルミニウム酸化物が他の植物灰に比べて多く含まれる。アルカリ金属の珪酸塩も多く含まれて灰汁液は pH 10～11 のアルカリ性となる。そのため、アルミニウムはアルミン酸塩となって溶解していると考えられ、媒染反応は明礬よりもマイルドになる。また、灰中に混在している他の金属イオン（カルシウム、鉄）なども、媒染後の染め色に対して微妙に影響する。

なお、椿灰中のアルミニウムイオン含有量は、著者の分析によると、枝葉ともに焼いた場合は0.2%程度であるのに対し、椿の生葉のみを焼いた灰では2～5%に達する。

4-2-2. 色素抽出の改良による染色

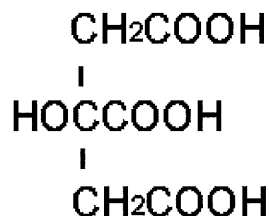
日本茜よりもはるかに雑色素の多いクルマバアカネからそれらを除去するには、前項の常法①における米粥を二度用いることにして、その上に、少ない赤色色素を効率よく抽出するための方法を本報では工夫することとした。

茜の根は土壤中の養分と共に金属イオンを吸収して、色素成分の一部が部分的に不溶性レーキを形成しているものと考えられている⁴⁾。すなわち、Ca、Mg、Fe、Al など、土中の金属イオンを吸収し、根の表面層でアカネ色素がそれらのイオンと配位して不溶化していることは想像に難くない。

日本茜から常法で抽出する場合においても、弱酸性浴で抽出する方がよいのはそれら不溶化した色素から金属イオンを解き放し、色素の可溶化を有利にするためと考えられるが、その条件で抽出を繰り返しても、染材の根の赤みはなお消えない。おそらく、Ca、Al イオンと配位している色素がなお解放されずに染材にとどまっているためと思われる。したがって、抽出効果を上げるためには、金属キレート剤を用いることがまず考えられるであろう。しかし、EDTA（Ethylen-di-amin-tetra-acetic-acid）、あるいはポリリン酸塩などの強力なキレート剤を添加すると、染材中で金属イオンと配位している色素から金属イオンを捕捉して色素がフリー状態で溶出するこ

とができて、抽出液中には、その強力なキレート剤が残存することになって、染色時のアルミニウム媒染染色に支障をもたらすことがわかった。

したがって、本報では米酢や酢酸などで酸性にするのではなく、クエン酸、もしくはクエン酸を主成分とする梅酢を用い、且つ、酸性を強くすることを考えた。クエン酸は



クエン酸

人体に安全であり、水溶液を pH 2 までの強酸性にすることができ。また、揮発性が低いので、塩酸などの揮発性無機酸に比べて取り扱いが安全であり、被染物や器材を傷めることも少ない。

クエン酸は三塩基性有機酸であって、分子構造上、互いに近接している COOH を三基持つために金属イオンと水溶性錯塩を生成することが知られている。したがって、茜の根をクエン酸水溶液で煮煎すると、根の表面層で色素と配位している金属イオンはクエン酸によって捕捉され、色素成分の溶出を容易にする効果が得られるものと期待した。その後、アルカリ剤、たとえば藁灰からの灰汁（または炭酸カリウム）で余分なクエン酸を中和すれば、染色の際に先媒染しておいた絹繊維からアルミニウムイオンを奪うことなく、また、マスキング効果によって、捕捉した金属イオンが茜色素と再結合するようなことは少ないであろうと期待した。

以上のようなコンセプトに基づき、煮煎液を強い酸性（pH 3）にするための添加剤としてクエン酸を用いて抽出し、染色前に中和することによって染色に有効な抽出色素量の増加をはかった。本報ではこれを常法に対する改良法とし、便宜上、IF 法と名付けた。

5. 染色実験

5-1. 常法による染色実験

絹布（一越）2 g に対し、自家栽培 3 年を経たクルマバアカネの乾燥根、1.4g（70 %owf）を用い、染材の煮煎には前項 4-2-1 の②の方法を用いた。すなわち、染材を 100ml の水と共に加温し、煮立ち始めると加熱を止めて煎液を廃棄した。次に 100 ml の水を酢酸酸性（pH 4）として染材に加え、20 分間煮沸して煎液を取った。さらに 100ml の水を加えて 20 分間煮沸して煎液を取ることを二度繰り返して、得た煎液を合わせた（煮煎時の蒸散によって合計 150ml となった）。この煮煎液に炭酸カリ水溶液を滴下して酸を中和し、pH 6.5 の染液とした。

被染絹布はあらかじめ湯浸処理の後、明礬 1 % 水溶液に 2 時間浸漬し、水洗して媒

染済みとしたものを用いた。染色は60℃から始めて85～90℃に達したなら、その温度で20分間染めた。その後70℃まで放冷し、水洗した。

5-2. 改良法 (IF 法) を用いた抽出液による染色実験

- 1) 絹布 2 g に対して前記、常法で用いたものと同じクルマバアカネの乾燥根、4 g (200%owf) を使用。
- 2) 白米 3 g (染材の 3 / 4 量) を水 400 ml (染材の 100 倍量) で 2 時間煮沸して粥化し放冷。
- 3) 水を加えて再煮沸し、染材を入れて放冷後水洗。
- 4) 染材を取り出し、白米 3 g を用いて以上の操作を繰り返す。
- 5) 染材を粥から取り出し、クエン酸 0.25 g / 200 ml (pH 2.9) の水溶液で 20 分間煮沸。煮煎液を pH 6.5 に調整し、染液とする。
- 6) あらかじめ明礬 1 % 水溶液 200 ml で 2 時間媒染後、水洗した絹布を染液に入れて染色 (85～90℃、20 分)、70℃まで放冷、水洗する。
- 7) 染布を酢酸アルミニウム 0.5 % 水溶液で再媒染、水洗する。
- 8) 前項 5) の煮煎後の染材を 200 ml の水で 20 分間の再煮煎をして得た煮煎液 (pH 3.6) を中和して重ね染め用の染色に用い、前項 7) で再媒染した染布に対して 85～90℃、20 分間の重ね染めをする。

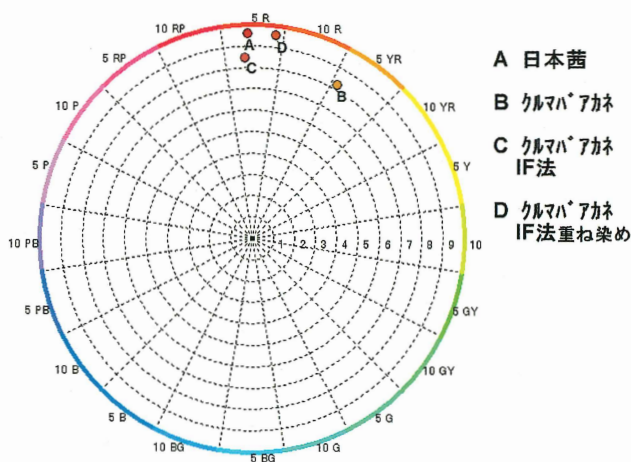


図1 マンセル色相環上における染色絹布の表面色

6. 結 果

図1は、染色布の表面色をマンセル色相環上に表したものである。図中のAは日本茜の根（70%owf）を用いて、クルマバアカネのBと同じ常法で染めたものである。

なお、この図においては、色相環の中心は無彩色（白～黒）であり、円周に向かうほど彩度が上がるものとする。

今回のクルマバアカネの染色実験では、常法Bと改良法（IF法）のC、またはDとで染材の使用量が異なっていて、前者はAに合わせて70%owf、であるのに対し、後者は200%owf、としている。色素組成が同じで抽出法が同じであれば、それぞれの抽出液の色素組成の割合も同じで、色相に大差が生じることはないから、色素濃度の差がこの図における彩度に影響したであろう。

実験の結果では、常法のBと、IF法のC、Dの色相の間が、図上でかなり離れていることがわかり、抽出法の違いによって両者それぞれの液内部における色素組成の割合にも変動が生じたことが明らかであり、IF法による抽出染液には赤色素が多く含まれていたことが証明される。

なお、マンセル記号は、（色相）（明度）／（彩度）の順で示され、色相記号はR（赤）、Y（黄）、G（緑）、B（青）、P（紫）の5原色と、中間色のYR（オレンジ）、GY（黄緑）、BG（青緑）、PB（青紫）、RP（赤紫）の5色相を加えて、10色相とする色相環を形成している。また、各色相は1～10の範囲で10進法に基づく数字番号で分割され、5をその色相の代表色としている。

図1にプロットされている各染色布の色は次のようなマンセル記号で示される。

A : 4.6R 4.7/9.6 B : 3.1YR 6.4/8.2

C : 4.3R 6.0/8.5 D : 6.8R 5.4/9.6

図1を見て明らかのように、クルマバアカネを用いて常法で染めた絹布Bは狐色であり、色相環上でオレンジ色領域（YR）にあることがわかる。それに対し改良法（IF法）によるC、Dは、日本茜によるAと同様に、5Rに近い赤色の領域にあることがわかる。

次に、上記A～Dの各染色布の表面における吸光度を、波長 vs 吸光度のグラフによって図2に表した。

図2によると、日本茜で染めたAの波形に比べ、同じ常法で染めたクルマバアカネBの波形は日本茜と大きく異なり、長波長に向かって、図上で右肩下がりのなだらかな傾斜となっていることがわかるが、改良染法（IF法）によるCおよびDの波形は、Aに似て510nm、540nm付近に極大波長を現し、その双耳峰形の曲線が明確で、茜

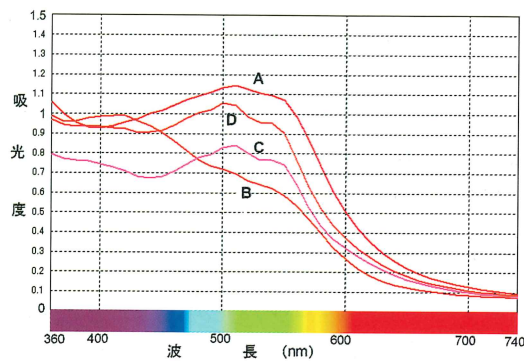


図2 染色絹布表面の吸光度スペクトル

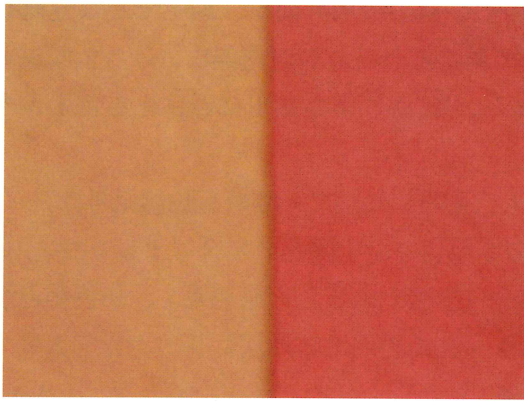


写真2

左：染布B（クルマバアカネを用いて常法で染めた）
右：染布D（クルマバアカネを用いIF法で重ね染めをした）

色の特性吸光波長を示すようになる。

写真2は、クルマバアカネで染めたBおよびDの布を並べて、目視状で比べた写真である。

7. ま と め

まず、クルマバアカネの特徴と、栽培技法別（挿し芽と実生）における差異を述べたが、どちらでも栽培が容易であるとした。次に、クルマバアカネの根には、同属種の日本茜の根に比べて赤色色素系以外の雑色素が多いために日本茜の場合に適用される常法で染色すると、茜色とはならず、狐色程度にしか染まらないが、米粥と共に加温浸漬を繰り返して雑色素を入念に除去したのち、クエン酸を添加してpH3程度の酸性浴にして煮煎し、得た抽出液を中和して染めると、茜色に染めることが可能となった。これは、クエン酸の錯塩形成能により、根皮中に存在する不溶化した茜色素金属

配位体から金属イオンが捕捉されて、プルプリン系の赤い色素が多く抽出されて赤みの濃い色に染まったことによると結論づけた。なお、狐色に染めるのが目的であれば、常法による茜染めでよいことになる。

8. 謝 辞

クルマバアカネ自生地の情報を提供下さったNPO法人理事長 角寿子氏、同 福岡支部長 渋谷和美氏、および自生地のご案内を快くお引き受け下さった「津屋崎藍色の会」の皆様のご好意に対し心からの謝意を表します。

また、本報に関する測定実験について便宜をおはかりいただいた財団法人覚悟会に対して深謝いたします。

文 献

- 1) 北村、村田；原色日本植物図鑑（草本編 I）、p. 108（1957）保育社刊
- 2) 津屋崎町文化協会会報、第15号、p. 44（2004）
- 3) 中原；文部省科研費総合研究報告（代表者：林）、p. 27（1969）
- 4) 清水、道明、中嶋、木村；家政学会誌、42、629（1991）

日本茜の色素成分および染色性に関する考察

麓 泉

1. 緒 言

日本茜 (*Rubia akane* Nakai) を用いた染色に関わる著者の研究は、共同研究の期間を含めるとこれまでに20有余年を数えている。その間の実験研究で得られているデータに基づいて、未発表の知見を本報で公開することは、日本茜による古代からの緋色を再現しようとする人々に対して、少なからず参考になるものと考え、次の二つの項目に関する見解を述べることにした。

- 1) 日本茜の色素成分に関して、生根と経日乾燥根との比較
- 2) 日本茜による染色に関して、染色温度の影響

2. 生根と経日乾燥根の色素成分

本邦に輸入されるインド茜や西洋茜の根は、当然ながら掘り上げられてから乾燥され、日数を経た商品となって染色家の手に渡るのであるが、日本茜の場合は自家栽培根あるいは自生採集根が用いられ、保存期間に伴う鮮度によって染め上がる色が異なると言われてきた。

そこで掘り上げてから数日以内の未乾燥の根を生根とし、その一方、掘り上げてから乾燥保存し、1ヶ月以上を経た根を経日乾燥根として、両者の色素成分の差を調べ、その差が染色結果に及ぼす影響について検討した。

なお、この研究に関する実験は、旧、三井石油化学工業(株)生物工学研究所のスタッフと筆者が共同でおこなった茜カ尔斯の含有色素の研究¹⁾に関連して行われたものであり、本報の図1～図5の分析データは、同研究所の三次元高速液体クロマトグラフィーによるものであるが、本報で述べる解析の責任は筆者にある。

2-1. 三次元高速液体クロマトグラフィーによる分析

使用された高速液体クロマトグラフィー(以下、HPLCと略す)は、検出器:大塚電子HCPD-350PCである。検出条件は、カラム:TOSO CDS 120-A、カラム温度:40℃、流速1 ml/分、移動相は水50:メタノール50:エタノール3→(直線的に変化)

→30分後に水20：メタノール80：エタノール3でおこなわれた。

被検物の茜は、80%エタノール中で3時間の煮沸による色素抽出を2回行い、その可溶成分を70℃で濃縮乾固して分析試料となされた。

2-2. 結果及び解析

先ず、図1にはプルプリンの指標品（試薬特級からの精製品）のHPLCによる三次元クロマトグラムを示した。プルプリンは日本茜などの東洋茜の根に存在する色素で、アルミニウムイオンとキレート結合すれば赤色の顔料となる色素である。図1は保持時間25.85分（約26分）に吸光度のピークがあることがわかる。

また、その保持時間における吸光スペクトルを図2に示したが、図2によれば、400～600nmの可視域において、プルプリンの極大吸収波長が477nmにあることがわかる。

次に、図3は、生根から抽出した試料、および図4は、経日乾燥根から抽出した試料のHPLCによるもので、280nmの波長レベルで吸光度を測定したクロマトグラムである。図3において、矢印で示す吸光ピークの1はムンジスティン、矢印のピーク2はムンジスティン配糖体で、矢印のピーク4はE成分色素（2-メチル-1,3,6or7-トリヒドロキシアントラキノン）の配糖体であることが既にわかっている¹⁾。これらのムンジスティン、およびE色素は、アルミニウム媒染の絹に対して、いずれも黄色～黄橙色に染まる色素である。

図3における矢印のピーク3について、その成分の吸光スペクトルを図5で示すと、490nmに極大吸収があることから明らかに赤色の色素であり、そのスペクトル吸光図（図5）が図2のプルプリンに似ていることから、プソイドプルプリンの配糖体であると考えている。プソイドプルプリンはプルプリンの前駆体で、アルミニウムイオンと結合してプルプリンに近い赤色のレーキをつくる色素であり、加水分解の過程でプルプリンへと移行することが知られている。また、図3の矢印5にある小さなピークは、低いながらも図1におけるプルプリンと同じ保持時間にあるので、少量のプルプリンが検出されたと思われる。

以上の分析結果によれば、日本茜の生根には赤色を染め出すプソイドプルプリン配糖体や、少量のプルプリンが含まれていて、茜色を染め出すための有利な条件が備わっていることがわかる。

次に、経日乾燥根から得た試料について、図4をみると、図3でプルプリンの存在を示していた保持時間26分付近のピークが消滅しており、また、プソイドプルプリン

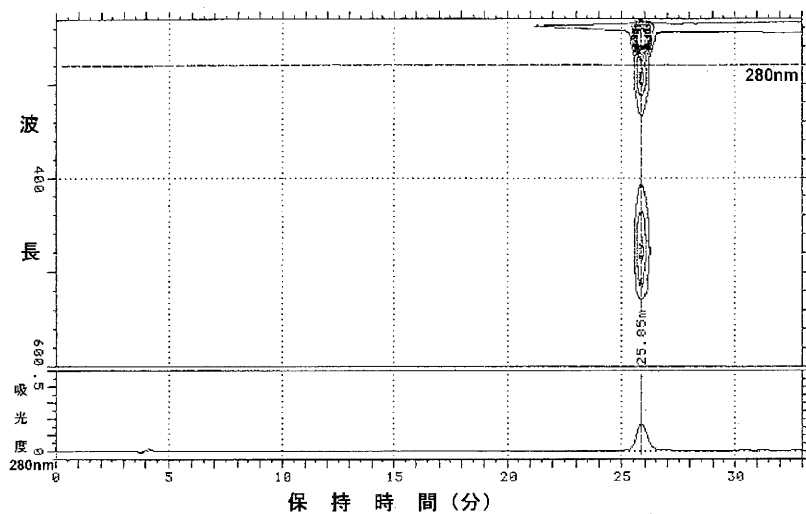


図1 三次元 HPLC によるプルプリンのクロマトグラム

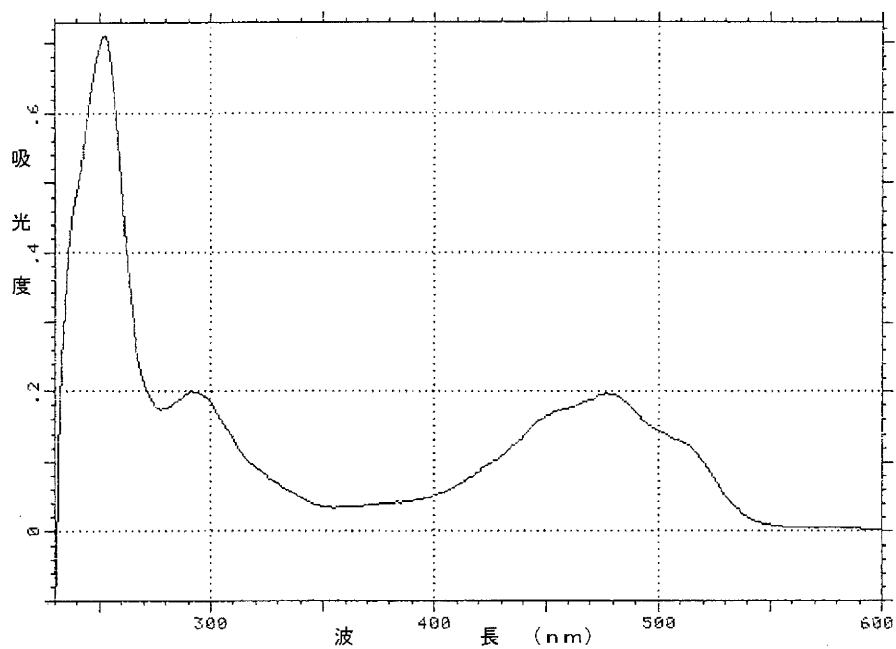


図2 プルプリンの吸光スペクトル

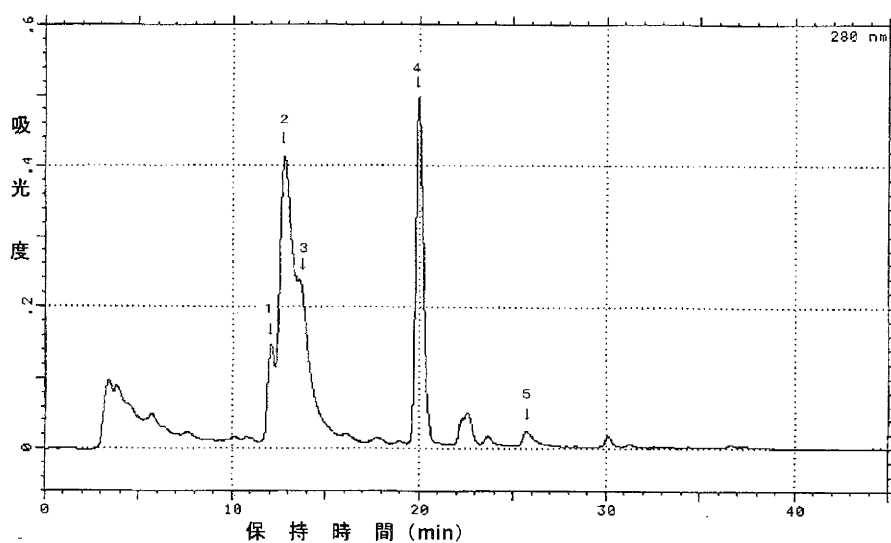


図3 日本菫の生根より抽出した試料の HPLC クロマトグラム

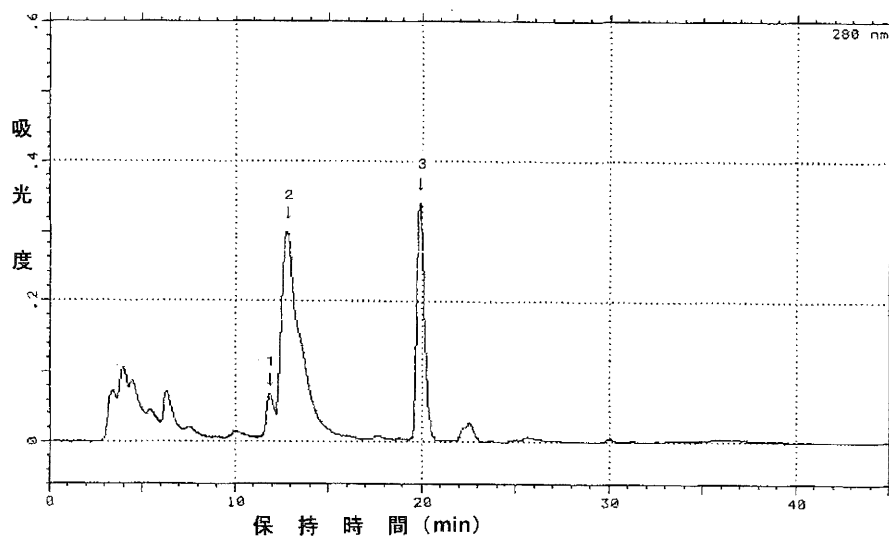


図4 日本菫の経日乾燥根より抽出した試料の HPLC クロマトグラム

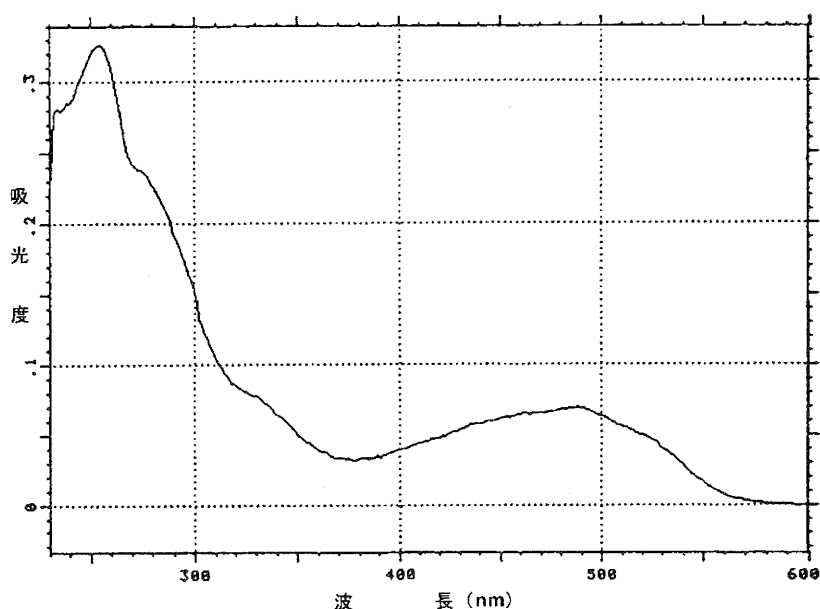


図5 図3におけるピーク3の成分の吸光スペクトル

配糖体であるとした保持時間13.7分のショルダー型ピークも失われている。ピーク2のムンジスティン配糖体が示す波形（保持時間13分）の右辺はなだらかな傾斜となっていて、そのなだらかさにおいて、幾分かのプロソイドプルプリン配糖体がピーク2内に含まれていることが示唆されているに過ぎない。したがって、茜色の発色に必要な赤色系色素が、生根に比べるとおおかた失われていることがわかる。その理由は、プロソイドプルプリン配糖体は加水分解によって糖を分離し、プロソイドプルプリン、またはプルプリンに移行するが、その際に、脱炭酸によってムンジスティンに移行する場合のあることが知られており²⁾、乾燥保存期間内における経時変化においてそのような移行反応がおこり、プロソイドプルプリン配糖体の大部分がムンジスティンなどの他の黄色系色素に転化したと考えられる。

以上のような分析結果から、日本茜の根を用いて赤みの多い緋の色を染め出すには、生の根を用いることが、乾燥した貯蔵根を用いるよりも圧倒的に有利であることがわかる。

因みに、インド茜の場合は、経日乾燥根であっても多量のプルプリンの存在をHPLCのクロマトグラフ上で認めることができる¹⁾。赤みの強い茜色を、乾燥した輸入インド茜を用いて容易に染め出すことが可能なのはそのためである。ただし、その

赤みの強い色が醸す雰囲気は日本茜の場合よりもあくどさが感じられている。

3. 染色温度の影響について

茜染め染色家の多くは、赤みの強い茜色（深緋：こきあけ）を得るために、80℃～90℃の高温条件で染めることを推奨している³⁾。筆者も経験的にその事実を確認しており、可能な限り沸騰直前まで温度を上げるように心がけているが、それを実験的に証明するため、60、70、80および90℃の各温度で20分間染めて、染め色を図6で比較した。用いた茜色素は、次項4で用いるのと同じ茜カルスを被染布の絹布と同量使用して、水で煮煎して得た色素である。

染色は、酢酸アルミニウム液で媒染した絹布を被染布としてビーカー内で染め、布の表面色をミノルタ分光測色計 CM-2600d で測色し、彩チェック X P（コアサイエンス社製）を用いて測色値をマンセル色相環上にあらわし、その図を部分拡大したのが図6である。

図6を見ると、温度が低いほどオレンジ色方向へ流れ、温度が高いほど赤色相の中央値である5Rに近い色に染め上がっていく様子が見える。なお、赤みになると同時に表面の色濃度が高まって、彩度、明度共に低くなり、色に深みが増すのであるが、図6の色相環部分図は、色相、彩度の二元図であるため、明度は表示されていない。

このように、染色温度が高いほど赤みの色に染まるのは、何故だろうか。その疑問の解明につながる興味深い実験を行っていて、次項4にて報告する。

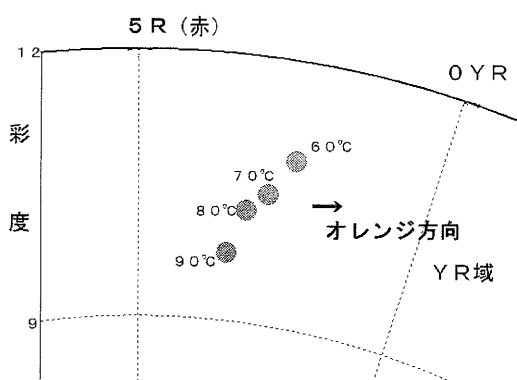


図6 茜染め発色に及ぼす染色温度の影響

4. 染色速度から拡散係数へ

4-1. 染色速度実験

実験に使用した茜色素は、日本茜由来による培養細胞（旧三井石油化学工業生物工学研究所製のカルス）から、熱水煮煎によって得た色素液を使用した。染色装置には全自動プログラム式染色試験器ターボカラー100（スイス・アヒバ社製）を用いた。ターボカラー100による液の循環は遠心ポンプに基づいていて、配管や弁類に制約さ

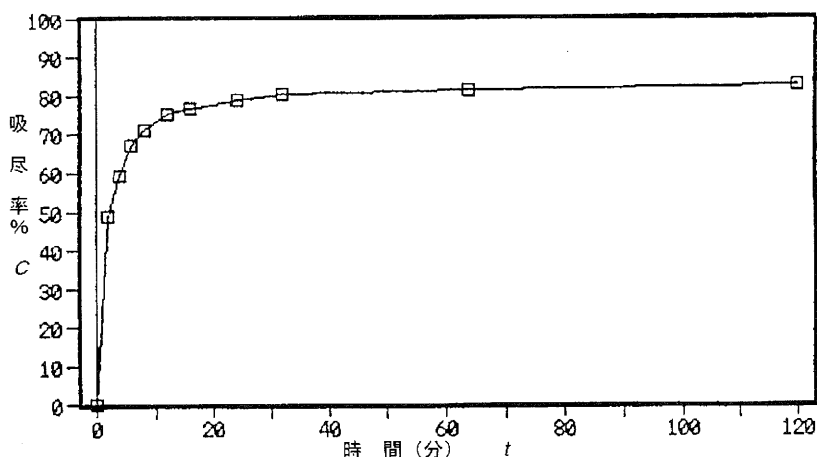


図7 アルミ媒染した絹に対する染色時間 vs 茜色素吸尽率
(1%owf 浴比1:100 60°C)

れず、染液は磁力駆動により、被染絹布を取り付けたキャリアーを通して絶え間なく循環する仕組みになっており、染液温度の昇降はヒーター加熱と水冷とで行われ、コンピュータプログラムによって制御される。色素濃度は1%owf. とし、浴比は1:100とした。

各温度条件について、染浴の染料吸尽率を各時間毎の残浴測色によって測定すると、図7のように例示できる。

各時間における染料吸尽率から、H & M式⁴⁾の拡張型として導いた式(1) [麓の染色速度式⁵⁾] を利用して、コンピュータ演算を利用する最小二乗法により、係数 (K, a, α) を求めて平衡吸尽率 C_∞ を推定した後、式(2)の Wilson 式⁶⁾ によって、各温度の茜色素の絹繊維内拡散係数 D を求めた。なお、麓の染色速度式、および Wilson 式の詳細な説明は省略する。

$$C_t/C_\infty = 1 - a \cdot \exp(1 - Kt^\alpha/C_\infty^2) \quad \dots\dots\text{式(1)}$$

ここで、 C_t : 時間 t における染料吸尽率

C_∞ : 平衡吸尽率

K : 速度定数

a, α : 修正係数

$$C_t/C_\infty = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4A(1+A)}{4+4A+A^2qn^2} \exp\left(-qn^2 \frac{Dt}{r^2}\right) \quad \dots\dots\text{式(2)}$$

ここで、 $A: (1-C_\infty)/C_\infty$

D : 拡散係数

r : 繊維半径

qn は、 $AqnJ_0(qn) + 2J_1(qn) = 0$ の正根列で、 J_0 、 J_1 はベッセル関数である。

4-2. 拡散係数から活性化エネルギーへ

次に、前項4-1で得た拡散係数 D を用いて、繊維に対し茜色素が拡散する場合の活性化エネルギー、すなわち、茜色素が繊維内部に拡散して浸透する際に必要なエネルギー値（熱量）を算出した。このエネルギー値が大きいほど、染めに対するバリエーを越えるのに必要なエネルギー（カロリー）が大きいこととなり、逆に言えば、染まった染料を取り出すには、それと同じ高いバリエーを越すエネルギーが必要なことになる。

算出には、染色を一種の化学反応とみなし、反応速度（ここでは拡散係数）と温度との関係を表すアレニウス（Arrhenius）の式(3)を利用した。

$$\frac{d \ln D}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad \dots\dots \text{式(3)}$$

ここで、 T ：絶対温度

E ：活性化エネルギー

R ：気体定数 = 1.98

式(3)を変形すると

$$\log D = \log C - \frac{E}{2.3R} \times \frac{1}{T} \quad \dots\dots \text{式(4)}$$

式(4)で、 C を定数とおけば、 $1/T$ と $\log D$ の関係をプロットすることにより、いわゆるアレニウスプロット（Arrhenius Plot）を結ぶ直線関係が得られ、その傾きから活性化エネルギー E を求めることができる。

図8は、日本茜の培養細胞（茜カルス）から抽出した茜色素の熱水溶液中において、アルミニウム媒染された絹を染めた場合におけるアレニウスプロットである。

図8で見るように、各プロットを結んで得られる直線には80℃に屈折点がある。

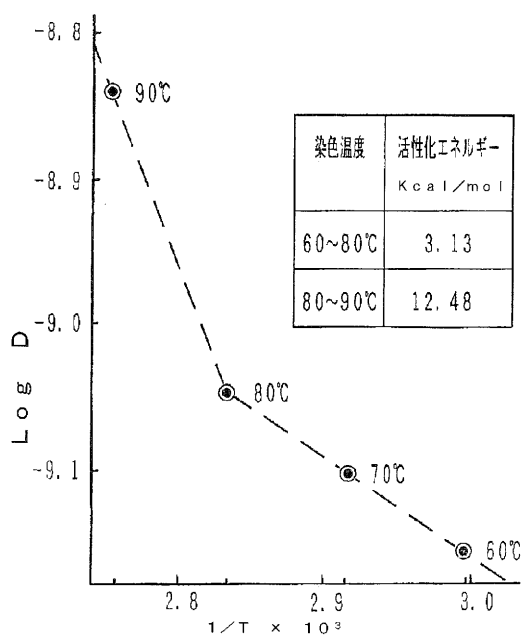


図8 アルミ媒染した絹の茜染色における活性化エネルギー

あるが、単体の染料を用いて正確に実験を行うと屈折点はないはずである。したがって、この現象は試料の茜カルス色素が複数の色素を含むことを思えば当然の現象であるといえよう。

つまり、80℃を境に、より高い活性化エネルギーを得て染まる染料と、より低い活性化エネルギーのもとに染まる染料の二群に分けることができる。

このことは、高温でないと赤みの多い茜色が得られないとする日本茜染色において、その根に含まれる赤色染めの主色素（プルプリン、およびプソイドプルプリン）が絹繊維上でアルミニウムイオンと配位して発色する場合に、その他の色素が染着するよりも高い活性化エネルギーを必要とすることを意味しており、言い換えれば、茜染めの主役を演じる色素が、アルミ媒染した絹繊維内表面で発色する際のバリエーションがきわだって高いことを示すものである。

なお、この証明には、日本茜に含まれるプソイドプルプリンおよび、ムンジスティンなどの色素の個々について活性化エネルギーを求める実験をして相互に比較すると、さらに精度の高い結論を導くことができるであろうと思われる。

5. 結 語

日本茜を用いて古代の緋色を再現しようとする場合、まず、どのような色が真の古代緋色であるかということについては、また別に議論しなければならないが、それよりもまず、赤みの多い緋の色を得ようとしたとき、原料とする茜の根がどのような状態であればよいか、ということについて検討した。

その結果、乾燥保存した経日根を使うよりも、新鮮な根を使う方が圧倒的に有利であることを、含有色素成分の分析結果を比べることで明らかにした。

次に、染色温度については、なるべく80℃以上の高温で染めることで赤みを増す染色が得られることがわかったが、各温度における染色速度実験のデータにもとづいて、染色の活性化エネルギーを計算で求めた結果、プルプリンなど、赤色を染める色素がアルミ媒染した被染物に対して染着ないし発色するには、染液に含まれるその他の色素よりも高いエネルギーが必要であって、80℃以上の高温で染める方が有利であるということが証明された。

6. 謝 辞

本論文をまとめるに当たり、日本茜の色素成分分析については、旧、三井石油化学工業株式会社 生物工学研究所（藤田泰宏所長）の皆様に変にお世話になりましたこ

とを心から感謝いたします。また、染色速度実験の労を共にした奥田（旧姓）敦子さんにお礼を申します。

そして、本論文の掲載発表を許可された財団法人 覚誉会に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 麓、管；染色工業、41、328 (1993)
- 2) 中原；染織 α 、No. 114、p. 30 (1990)
- 3) 例えば、宮崎；染織 α 、No. 254、p. 18 (2002)
- 4) 平沢、松村；繊維学会誌、31、T-175 (1975)
- 5) 麓；繊維学会誌、42、T-534 (1986)
- 6) Wilson; *Phil.Mag.*, Vol. 34(7) p. 48 (1948)

インド藍中のインジルビン以外の赤色系色素の分別採取 及びそれらの色素についての一考察

曾 根 健 夫

1. はじめに

動植物性繊維を赤や赤紫色に染色することができる植物性色素の種類が非常に少ないことは周知のことである。赤紫色素のインジルビンも嘗ては染色用色素として価値のないものとされていたが¹⁾、近時見直され注目されている^{2,3,4)}。

天然ないし合成藍中のインジルビン以外の赤色系色素に関する報告は、単に高速液体クロマトグラフィー（以下 HPLC）法による分析での、保持時間（以下 R T）の上で4つの異なった色素の存在が報告されているに過ぎなかった⁵⁾。

インド藍を含む天然藍中の、インジルビン以外の赤色系色素の採取や性質を明らかにすることに主体をおいた研究は、今まで発表されたことはなかった。

合成物忌避、天然物嗜好の世の中の傾向は、変わっていないというより、寧ろ強まっているとも言える。

インジルビンそのものは衣料用色素として、また優れた抗腫瘍性薬剤として重要視されたことがあった^{6,7)}。インド藍中の、インジルビン以外の赤色系色素の性質や用途は現段階では明らかではないが、インジルビンのそれらと同一とは考え難いと思われる。また、インジルビン以外のそれらの色素の採取は、筆者の実験遂行上では、インジルビンの採取と平行して行えるものでもあることから、性能のおよび経済的な面からも検討するに値するものと思われた。

これらの色素の性質や用途を明らかにするに当たって、主として基礎的データを得るための実験を行った。不明の点が多々存在するが、取り敢えず実験結果を発表する。

2. 実験方法

2. 1 原料インド藍

前報⁸⁾ 同様、(株)田中直染料店より購入したものであった。同店では数カ国にまたがる原産地から輸入し、インジルビン含有量の多いものを選別し、それらを混合したうえ超微粉末に粉碎したものであった⁹⁾。筆者は使用にあたって、さらに実験室での保

存年月の異なる品を混合し、出来る限り特定の原料に偏らないように留意した。

2. 2 使用薬品

使用薬品として特定のものは無かった。インド藍からの抽出溶剤およびペーパークロマトグラフィー（以下P P C）法での展開溶剤として用いたものは変性アルコールであった。前報¹⁰⁾でも述べているように、そのものは、ほぼエタノール（以下アルコール）として用いて差し支えないものと考えた。

2. 3 測定用機器及びその操作

インド藍中のインジルビン以外の色素の分別は、通常行われているP P C法と異なった方法によるもので、筆者が従前から¹¹⁾用いていた方法によるものであった。その方法は、一種のマスP P C法とも呼べるもので、ビーカーを容器とし、容量50mlの場合では展開濾紙は、紙の透き方向を縦方向として、高さは80mmとし、横方向は100mmとした。展開用濾紙はToyo Roshi^株製のNo. 50に限定した。

求めようとする色素を構成する成分色素濃度の測定には前回¹²⁾と同様^株日立製作所製高速液体クロマトグラフ（以下HPLC）L-7000シリーズであった。操作法も同じ前報に記載の通りであった。また、この色素により染色された染色物の色彩評価には^株KONIKA MINOLTA 製COLOR READER CR-13を用いた。

測定は試料面上3点について行い、3点の平均値で表した。

2. 4 インド藍からの抽出液のマスP P C法による分別

インド藍からのアルコールによる抽出液のマスP P Cクロマトグラムを得る手法については前報¹³⁾にやや詳細に述べている。得られたクロマトグラムを平面状に広げ、室温で乾燥させ、上部の黄色系色素層を切除した。残部色素層について、最上層の淡赤紫色層、次いで下方に向かって赤黒紫色の太い横線層、淡赤黒紫層、淡赤茶色層の4層に分別した。各色素層を鋏で切り取って分別し、アルコールでそれぞれの切片から各色素を溶解抽出した。

2. 5 上記マスP P Cクロマトグラムの最上層淡赤紫色層の色素による絹の染色

染色用布はJIS 染色堅牢度試験用（JIS. L 0803準拠）14匁付絹布であった。精練は非イオン系界面活性剤を用いた。染色法は前報¹⁴⁾の精製インジルビンによる絹の染色による方法に準じて行った。

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、それら各層からの抽出液のHPLCクロマトグラム

インド藍からのアルコールによる抽出液のマスP P Cクロマトグラムを図1. に示す。図1. の上部黄色系色素層を切り取って除去した残部の最上部の淡赤紫層を①層、次いで濃赤黒紫色の太い線状の層を②層、その太い線層の下部層の上部半分を③層、下部半分層を④層として表した。



図1. インド藍抽出液のP P Cクロマトグラム

インド藍からの抽出液の未処理のままのHPLCクロマトグラムを図2. に示す。機器のコンピュータ計算によると、保持時間 (min) (以下R T) 4.26はインジルビンであり、3.68はインジゴを示している。次いで多いのがR T 1.86である。なお、

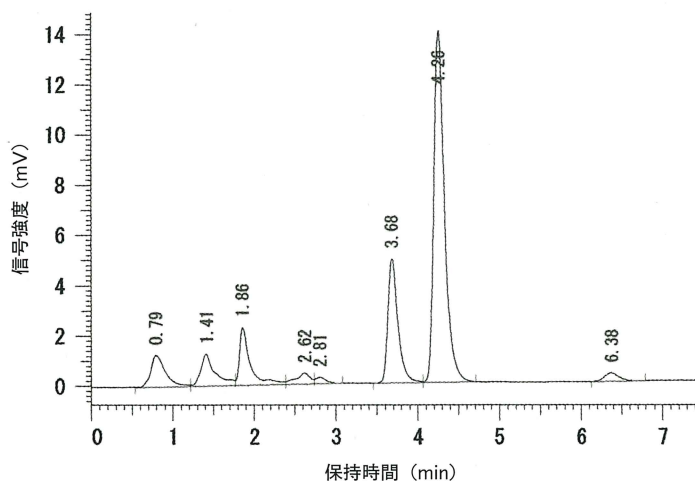


図2. インド藍から抽出された未処理溶液のHPLCクロマトグラム

R T1.86に相当する色素の化学名は明らかにされていないものと思われる。その他若干の色素ピークの存在が示されていることが分かった。

3. 2 ①層色素の HPLC クロマトグラム

①層の淡赤紫色素層を切り取り、アルコールによりその切片から色素を抽出し、溶液の HPLC クロマトグラムを求めた。結果を図 3. に示す。測定に用いた色素は精

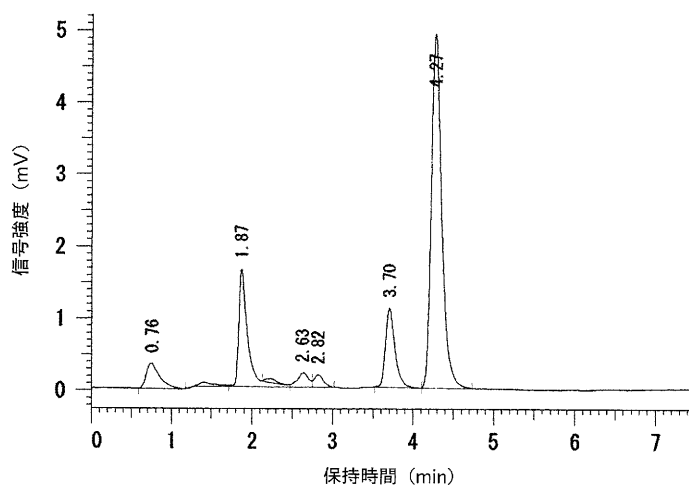


図 3. ①層の淡赤紫色素層切片からアルコールで抽出された未精製溶液の HPLC クロマトグラム

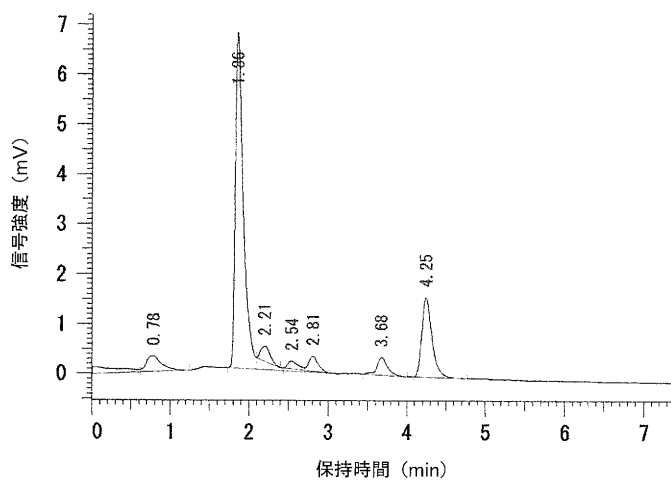


図 4. ①層の淡赤紫色素層切片からアルコールで抽出され、1 回精製された溶液の HPLC クロマトグラム

製したものでなく、微量の種々の色素を含んでいるものであるが、大まかに見て大中小の3種のピークの存在が示されている。機器のコンピューター計算による濃度ではR T1.87色素は、100分率でインジルビンを示すR T4.25の3.4分の1であった。また再度分別と同じ操作を繰り返す精製を1回行った場合は、図4. に示すように、逆にインジルビンの3.6倍に増大することが明らかになった。

このことから精製を繰り返すことにより、R T1.87色素をある程度精度よく採取が可能であることが分かった。

この色素は赤紫色のインジルビンと異なり、淡い紫に赤みがかかった、淡赤紫色を呈し、トキ（朱鷺）色に似た色相を示すように思われた。

3. 3 ②層色素の HPLC クロマトグラム

②層は濃赤黒紫色の太い横線状の層である。上記①層の場合と同様に、切片からアルコールで含有色素を抽出し、その色素の HPLC クロマトグラムを求めた。結果を図5. に示す。

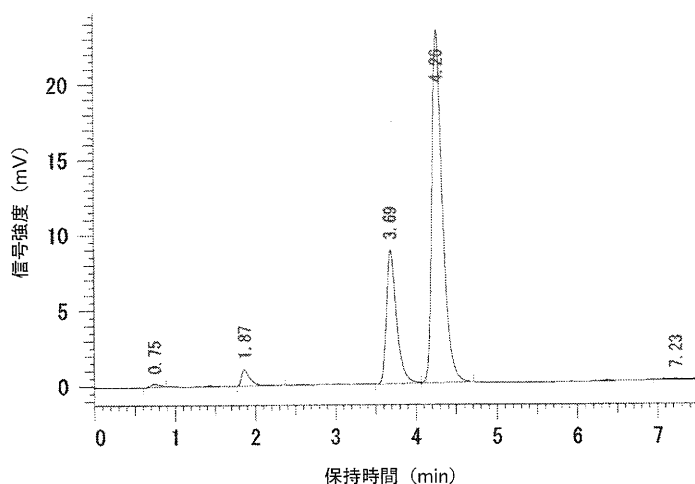


図5. ②層色素の切片からアルコールで抽出された溶液の HPLC クロマトグラム

この図から、特に目立ったピークとして着目されるのはR T4.26のインジルビンとR T3.69のインジゴおよび極少量のR T1.87の色素であった。測定機器のコンピューター計算の結果によると、インジルビンが全濃度の70.9%、インジゴが25.4%であって、R T1.87の色素は2.7%に過ぎなかった。このことから②層の濃赤黒紫色の横線状層は全色素のほぼ3/4の量がインジルビンであって、インジルビン以外の赤色系

色素は殆ど存在しないことが分かった。

3. 4 ③層色素の HPLC クロマトグラフ

この層は、上の②層の下部の上半分であって、淡い赤黒紫色を呈している部分である。この部分についても、上記の各層について行ったのと同じ処理を行い、この色素の HPLC クロマトグラムを求めた。結果を図 6. に示す。

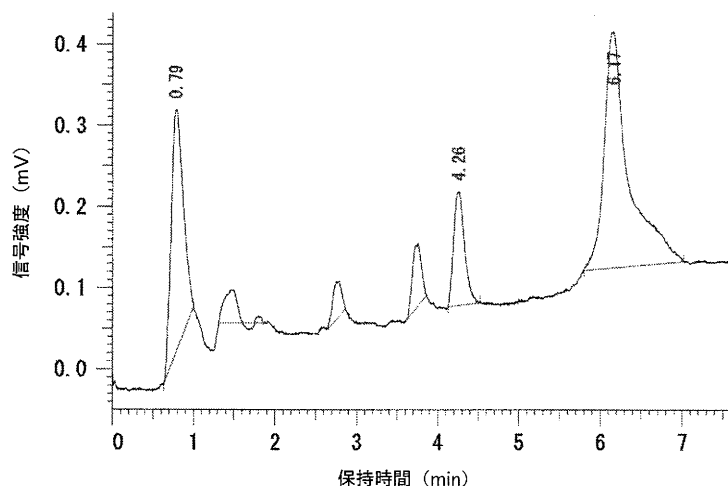


図 6. ③層色素の切片からアルコールで抽出された溶液の HPLC クロマトグラム

この図の特に目立ったピークについて考察すると、R T 0.79と6.17の 2つが大きく突出していることであった。精製を 1 回行うことによって、インジルビンの量は元の半分以上に、インジゴの量も減少したが、赤色系色素の量は却って増大することが分かった。これらのことから、この層はインジルビン以外の赤色系色素を抽出採取するのに有効のように思われた。

3. 5 ④層色素の HPLC クロマトグラフ

この層は、上の③層の色素の下半分であって、淡い赤褐色を呈している部分である。上記の各層について行ったのと同じ処理を、この層についても行い、得られた色素の HPLC クロマトグラムを図 7. に示す。

測定に用いた試料は精製したものではなかったが、2つの試料について測定して得たクロマトグラムはよく似たものであった。そのことから 2 試料のうちの 1 試料について測定して得た R T 0.78、1.48、6.13の 3 種の色素は、現今まで確認されたことが

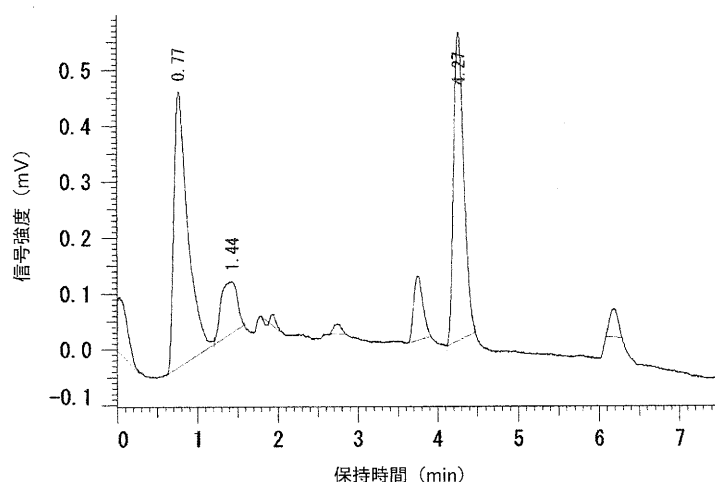


図 7. ④層色素の切片からアルコールで抽出された溶液の HPLC クロマトグラム

なかったインジルビン以外の赤色系色素であるものと思われた。

R T 0.78と1.48の2つの色素が全色素量の約55%を、R T 6.13が11%を占めることが分かった。残部はインジゴとインジルビンであった。但し、この層が目的とする色素の採取に有効であるか否かは種々の面から検討の余地があるものと思われる。

3. 6 R T 1.87による絹の染色

インド藍から、インジルビン以外の赤色系色素として量的に最も多いのがR T 1.87と思われる。単に取得されただけの、この状態の色素にはインジルビンやインジゴおよび他に少量の種々の赤色系の色素を含有していることが HPLC 分析から判明している。この状態のこの色素をマス P P C 法によって、1 回精製してから染色に用いた。

染色は本論文実験の項2.5に記載の方法によった。染色物は、淡い紫色がかった赤みの赤色系色相を呈しており、慣用色名のトキ（朱鷺）色¹⁵⁾調を呈しているように思われた。この染色物を、機器を用いて測色し、次の表 1. に示す結果を得た。

表 1. インジルビンおよびR T 1.87色素による染色物の測色

	L*	a*	b*	慣用色名
インジルビン	74.5	14.3	-10.3	オーキッド
R T 1.87	73.1	19.9	-7.0	トキ（朱鷺）

測定ポイントだけからでは、全体像としての色彩を直感的に掴みにくいが、個々のポイントは、全体像の特色を表しているものと思われる。染色された試料を図8. に示す。

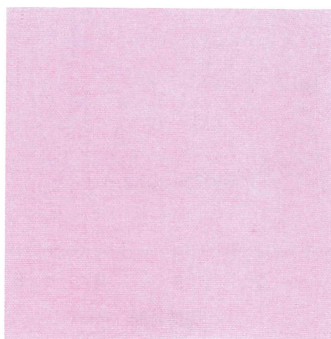


図8. R T1.87色素による絹染色布

4. 結 論

緩やかな沸騰状態のアルコールにより、インド藍から抽出された溶液を、ビーカーを容器として用いる単純なマスP P C法を用いて成分色素を分別し、下記の結果を得た。

- 1) インジルビン以外の赤色系色素として、HPLC 分析上存在が認められた色素は、R T0.78~0.79、R T1.48、R T1.87、R T6.11~6.13であった。
- 2) R T0.81の色素は移動相としてのアルコールに溶解し難く、展開濾紙の固定相との間の親和力が強く、濾紙下部に多く残留しているものと思われる。
- 3) R T6.17色素もアルコールにやや溶解し難く、濾紙との親和力もあって濾紙の中部辺りに吸着しているものと思われる。
- 4) R T1.87色素は濾紙との親和力は強い方ではなく、移動相に溶解して濾紙の上方に移動したものと思われる。なお、この色素は、分別P P C濾紙に対する親和性がよく似た種々の微少赤色系の不純物色素を含んでいる。しかし一回精製を行うのみで美しい淡赤紫色素が分離生成し、この色素による絹染色物の色相はトキ(朱鷺)色調を示した。

謝 辞

本研究を行うに当たり、財団法人覚誓会ならびに同財団指月林の各位から多くのご

支援を頂きました。厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 牧 鋭夫；「最新化学工業大系」6巻，誠文堂新光社，p. 324 (1937)
- 2) 高橋誠一郎；染織 α ，5号 No. 170 (1995)
- 3) 牛田 智；染織 α ，12号 No. 225 (1999)
- 4) 村田博司，向吉郁朗，古川郁子，神野好孝，馮 西寧，早川勝光；繊維学会誌，61，No. 3，p. 73 (2005)
- 5) 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 (1996)
- 6) Wu Guanyum, Liu Jing ZHONG, Frang Fude and Zuo Jin; *SCIENTIA SINICA* (Series B), Vol. XXV No. 10, p. 1071 October (1982)
- 7) Ma Mingzhu, Yao Bangyuan; *JOURNAL of Traditional Chinese Medicine*, Sichuan Province 3, (3); 245-248 (1983)
- 8) 曾根健夫；葆光，17号 p. 32 (2006)
- 9) 高橋誠一郎；私信
- 10) 曾根健夫；葆光，17号 p. 32 (2006)
- 11) 曾根健夫；葆光，9号 p. 12 (1997)
- 12) 曾根健夫；葆光，18号 p. 30 (2007)
- 13) 曾根健夫；葆光，17号 p. 34 (2006)
- 14) 曾根健夫；葆光，17号 p. 34 (2006)
- 15) 尚学図書編；「色の手帖」，小学館刊，(1986)

《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 写真

2008年5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