

花卉色素の繊維への染色性

—緑色染着の解析—

ト 部 澄 子, 松 山 し の ぶ

(平成5年9月30日受理)

Stainability of petal pigment on Fiber

—Analysis on dyeing green—

Sumiko URABE and Shinobu MATSUYAMA

(Received September 30, 1993)

緒 言

自然界に於いて、さまざまな色彩で我々の目を楽しませている花は、もとを正せば、緑色をした葉が形や役割を変えたものという考え方がある。実際、花びらの下についているはずの『がく』が花びらようになった『ゆり』や『あやめ、チューリップ』、花の下についている『ほう』と呼ばれるものが、花びら状になって緑色以外の色を示している『ドクダミ』や『ポインセチア』のようなものもある。¹⁾

古来から天然色素によって多くの色彩が染色されてきたが、緑色を染め出すためには、藍のような青色の染料で染めた後、黄色染料で重ね染めをして緑色に発色させるという方法をとっていた。しかし、上述のように、花は、葉が進化したものと考えらるならば、花の色素には何らかの形で葉のような緑色を呈する要素があるのではないかと考えられる。そこで我々は、過去の実験^{2) 3) 4) 7)}で、或る品種のチューリップの花弁で染めた布を、媒染すると直ちに緑色に発色する事実に着目し、花卉色素中のいかなる成分が緑色発色に関わるものであるかを調べた。最近この原因について理論的に解説⁵⁾されたものも見られたが、成分分析の詳細な実験はなされていない。

1. 実験方法

1-1 試 料

絹羽二重、試験布の大きさ5×5cm(色染社より購入)
試布の精製: 試布をノイゲンP(非イオン界面活性剤)の2%溶液で75°C, 30分間洗浄後、温水、流水でよくすすぎ、さらに蒸留水ですすぐ。その後1%(o.w.f)のヒドロサルファイト溶液に入れ加熱、沸騰を30分続け、
服飾美術学科 繊維加工研究室

加熱終了後浸漬したまま1昼夜置く。のち流水でよく洗い、さらに蒸留水で洗浄して風乾した。

1-2 色 素

チューリップ 学名 *Tulipa gesneriana*

品種 Queen of the Night (濃赤紫色)

富山県砺波市花卉球根農業協同組合で平成3年5月2日花卉を採取。直ちに凍結乾燥(真空凍結乾燥機 OFD-2型, 丘サイエンス)し、粉末状(サンプルミル SK-M10型, 協立理工株式会社)にしたものを冷蔵庫内に保存し、順次実験に使用した。

1-3 試薬類

1) 色素精製用: メタノール, 酢酸, 塩酸, エタノール, セファデックス LH-20

2) 染色及び媒染用: ルチン(市販品特級)ハイドロサルファイトナトリウム, ノイゲンP, 酢酸銅, メタノール

1-4 試験方法

1-4-1 色素の精製

花卉乾燥粉末から配糖体(チュリパニン)を精製し、さらにチュリパニンのアグリコン(デルフィニジン)を精製する。

1) 試料: Queen of the Night 花卉乾燥粉末

2) 試薬: 混合液(酢酸(5):水(45):メタノール(50)), 7%エタノール塩酸, 20%塩酸

3) 精製色素の種類

①色素A: 花卉乾燥粉末→混合液で抽出→エバポレーターによる乾固→セファデックスカラム流下→分画分取→それぞれを乾固

②色素B: アントシアニン配糖体(チュリパニン)

③色素C: チュリパニンのアグリコン(デルフィニジン)

① 色素 A の採取方法

(1) 花卉乾燥粉末 7 g を混合液 200 ml で膨潤させ色素を抽出する。

(2) ポリエステル布を 2 枚重ねて抽出液をろ過。

(3) (2) で布に残った残渣を混合液 150 ml を加え再度抽出する。

(4) 上記(2)と同様にろ過し、2 回の抽出液を合わせて卓上多本架遠心機 KS-5200C (久保田商事株式会社) 4000 回転 10 分で上澄液を採取する。

(5) 上澄液をロータリーエバポレーター RE-52 (ヤマト科学株式会社) により 37°C, 120 回転で濃縮乾固する。

(6) 濃縮乾固した色素を混合液 25 ml で溶解し、セファデックス LH-20 カラムに流下、分画して、フラクションコレクター SF-160 (株式会社 Advantec) で同色と判定できる分画を 8 分画に定め表 1 のように分取した。

表 1 カラムクロマトグラフィー分画採取量

分画	摂取量 (ml)	摂取時間 (分)
1	140~150	60
2	140	60
3	170	90
4	210	70
5	280	90
6	500	120
7	480	150
8	850	230

(7) 表 1 にしたがって、分取した色素を分画ごとにロータリーエバポレーター (37°C, 120 回転) で濃縮乾固する。

② 色素 B (チュリパニン) の精製方法

(1) 濃縮乾固した表 1 のもっとも濃い第 2 分画 (アントシアニン) の色素を、3 ml の蒸留水で完全に溶かし、三角フラスコに移し、同量の 7% エタノール塩酸を加える。冷蔵庫内に一昼夜置き、チュリパニンの針状結晶を得る。これを桐山ロートでろ過し、結晶粉末を十分乾燥後、デシケーター内に保存する。

③ 色素 C (デルフィニジン) の精製方法

(1) 試験管に配糖体約 0.2 g をとり、20% HCl 約 5 ml で溶かし、沸騰した湯煎鍋中で 20 分加水分解する。処理後自然放冷後冷蔵庫内に一昼夜置く。

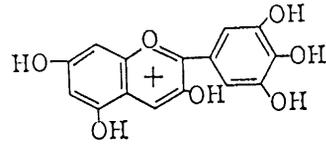


図 1 デルフィニジン構造

(2) 沈殿物はデルフィニジンの結晶で上澄液は糖である。沈殿物を桐山ロートでろ集し、乾燥、デシケーター内に保存する。

1-4-2 染色方法

次の計画により染色試験を行った。

1) 染色

○A 試験: 色素 A (色素分画毎に分取) の第 2 分画 (表 1) と、その他の分画の組み合わせによる染色 (表 2)

但し、各分画の色素は乾固された状態であるから、各試験区の組み合わせた色素を蒸留水 60 ml で溶解して染色溶液とし、試布を乾いたまま投入して、湯煎により 50°C を越えない温度で 40 分染色、染色後水洗せず自然乾燥した。

表 2 A 試験区染浴組成

試験区	組み合わせ内容
A-1	第 2 分画 + 第 1 分画
A-2	" + 第 3 分画
A-3	" + 第 4 分画
A-4	" + 第 5 分画
A-5	" + 第 6 分画
A-6	" + 第 7 分画
A-7	" + 第 8 分画

○B 試験: 色素 B (チュリパニン) とルチン (市販結晶純品) との組み合わせによる染色 (表 3)

表3 B試験区染浴組成
配合割合

試験区	ルチン：チュリパニン
B-1	0 : 5
B-2	0.25 : 4
B-3	0.5 : 3
B-4	0.75 : 2
B-5	1 : 1
B-6	2 : 0.75
B-7	3 : 0.5
B-8	4 : 0.25
B-9	5 : 0

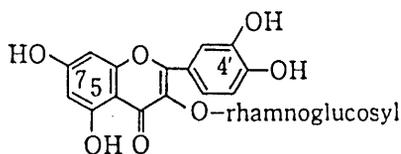


図2 ルチン構造

ルチンと色素を少量のメタノールで完全に溶解し、蒸留水を加えて浴比30：1に調整して試布を乾いたまま投入し、湯煎により50℃を越えない温度で40分染色、染色した色が淡いため、2回染色操作を繰り返した。染色後水洗せずに試布を自然乾燥した。

○C試験：色素C（デルフィニジン）とルチンの組み合わせによる染色（表4）

表4 C試験区染浴組成
配合割合

試験区	ルチン：デルフィニジン
C-1	0 : 5
C-2	0.25 : 4
C-3	0.5 : 3
C-4	0.75 : 2
C-5	1 : 1
C-6	2 : 0.75
C-7	3 : 0.5
C-8	4 : 0.25
C-9	5 : 0

染色方法はB試験と同様に行う。

2) 媒染

媒染剤（酢酸銅）0.5%溶液を浴比100：1としてA, B, C試験区の各染布を浸漬し、40±2℃で30分媒染処理を行い、処理後流水でよく洗い、さらに蒸留水ですすいで自然乾燥した。

1-4-3 試験項目

1) SMカラーコンピューターSM4型（スガ試験機KK）により、試布のX, Y, Z（三刺激値）、x, y（色座標）、H・V/C（マンセル記号）を測定し、C.I.E色度図により主波長を求めた。

2) 日立自記分光光度計323型（日立製作所）により各試布の分光反射率曲線を測定し、カラーコンピューターによる測色結果と照合し、緑色発色状態を調べた。

3) A試験区分画成分の同定

A試験区の8分画それぞれの成分同定を行った。

○同定方法（薄層クロマトグラフィー）

次に色素成分同定用展開溶媒を示す。

①第1～4、7分画用（アントシアニン分画と想定した区、溶液の色は紫～赤紫色の分画）

1) 1% HCl

2) HAc-HCl 酢酸 (15) : 濃塩酸 (3)
: 水 (82)

②第5～6分画用（ルチン分画と想定した区、溶液の色は黄色系の分画）

1) BAW n-ブタノール (4) : 酢酸 (1)
: 水 (5) 上層

2) BuHCl n-ブタノール (1) : 2N 塩酸 (1) 上層

3) 1% HCl

4) HAc-HCl 酢酸 (15) : 濃塩酸 (3)
: 水 (82)

○同定法

薄層プレート（DC-Plastikfolien, Cellulose, MERCK）を幅4.5cm×長さ9.5cmに切り、下部から1cmの位置に標準試料と第1～7分画（8分画は濃度がうすいためスポットをとることが不可能）のスポットをしるし、それぞれの展開溶媒容器（直径6cm高さ10cmの容器）中にプレート底部を0.5cm浸漬した。30分前後溶媒の上昇を行い移動プロットを計り、Rf値を求めた。

結果および考察

1. C.I.E 色度図による各試験区試布の主波長

A 試験： 表5にC.I.E色度図から得た試布の主波長を示した。A試験区で主波長変化のみられた試験区はA-2, 4, 7であった。未媒染の場合は安定であり、すべて補色主波長であったが、A-2即ち第2分画（アントシアニンの特徴である赤紫色が最も濃厚な分画）と第3分画の混合液、およびA-7即ち第2分画と第8分画の混合液による染布は緑味を帯びた青色に発色したが、A-4即ち第2分画と第5分画および第6分画の混合液による染布は黄緑色であった。

B 試験： 表5の中でB-3即ちルチン0.5：配糖体3の混合割合で緑が得られることが判った。生花卉中の詳細な成分分析は行わなかったが、黄色成分の多少によ

り発色色相は黄緑～緑～青緑に変色することが推定できた。但し、ルチンを全く含まないB-1区も主波長481nm（青緑）でアントシアニンの金属塩との結晶体は、緑味を帯びた青色と考えられた。

C 試験： 試験結果によればC-4即ちルチン0.75：色素2の場合に、B試験の場合と殆ど同様の主波長黄緑を得た。本実験ではB,C試験区ともにルチンの結晶製品と配糖体も精製された状態の組み合わせであるために、自然体の成分（A試験）の場合に得られた緑色はその他成分の影響と、ルチン結晶体とは異なる自然存在物ルチンであったため、B, C試験の緑色とは微妙な差が見られた。これはアントシアニンとルチンの混合割合の相違が考えられるが何れもアントシアニンとルチン（3-ルチノシド）の合体で緑色を発色されることが確認できた。

表6 C.I.E色度図から得たA,B,C試験区各試布の主波長

A 試験		B 試験		C 試験	
試験区	主波長(nm)	試験区	主波長(nm)	試験区	主波長(nm)
A-2	未媒染 535 (補色)	B-1	未媒染 563 (補色)	C-1	未媒染 530 (補色)
	媒染 492 青緑		媒染 481 青緑		媒染 557 黄緑
	紫～青紫		紫～青紫		紫～青紫
A-4	未媒染 521 (補色)	B-3	未媒染 565 (補色)	C-4	未媒染 562 (補色)
	媒染 559 黄緑		媒染 521 緑		媒染 567 黄緑
	赤紫		紫～青紫		紫～青紫
A-7	未媒染 540 (補色)	B-5	未媒染 561 (補色)	C-5	未媒染 547 (補色)
	媒染 484 青緑		媒染 564 黄緑		媒染 571 黄
	紫		紫～青紫		紫～青紫
B-7		B-7	未媒染 473 (補色)	C-7	未媒染 460 (補色)
			媒染 571 黄		媒染 569 黄
			青		青
B-9		B-9	未媒染 573		
			媒染 575 黄		
			黄		

2. 分光反射率曲線推定結果

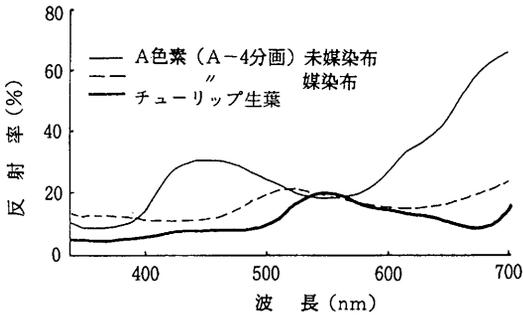


図3 A色素(A-4分画)未媒染・媒染布の分光反射率曲線

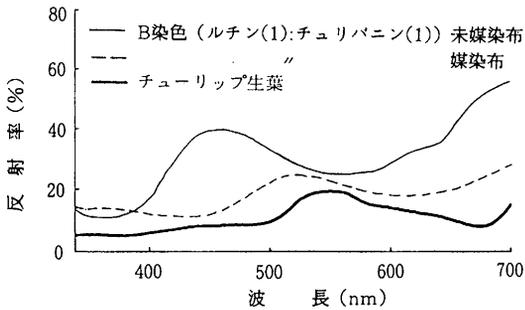


図4 ルチン(1); チュリパニン(1)の配合色素による未媒染・媒染布の分光反射率曲線

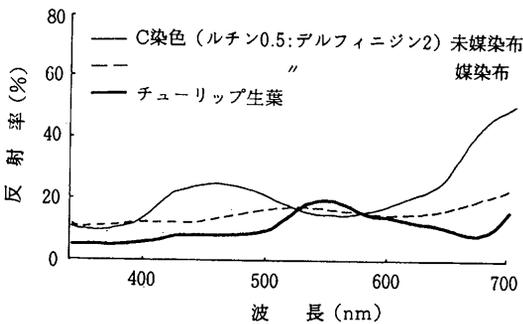


図5 ルチン(0.75); デルフィニジン(2)の配合色素による未媒染・媒染布の分光反射率曲線

図3, 4, 5にA, B, C色素の未媒染, 媒染試布の測定結果を示した。図中にチューリップの葉の表面反射

率曲線を示したが, 媒染を行うと試布の反射率のピークはやや緑味側であるが, 生葉の主波長と類似することが判った。自然界で花と葉の成分分布がどのようになっているか, なぜ葉は緑色であるのか? の知識は十分ではないが葉の緑色もアントシアニンと黄色成分と金属イオンの混合によって, 緑を呈するものではないかとの想定もできる。

3. A色素(カラムクロマトグラフィーにより8分画に分取)の分画毎の成分同定結果は, 第1~4, および第7分画は, アントシアニン標準品と同様のRf値を示した。ルチン標準品と同様のRf値を示した分画は第5第6分画であった。今回カラム流下で分取した分画液の合計は2,780mlで, うち黄色成分を含む部分は約1/3であった。但し, 各分画の色素濃度は異なった。最も色素濃度が濃い分画は第2分画で, それぞれの分画の濃度は定量する予定である。

4. 本研究に用いたクイン・オブ・ザ・ナイトの花弁色素成分は, 主成分はアントシアニジンのデルフィニジンと花卉色素中にルチン(フラボノール系, 3-ルチノシド, 水溶性黄色成分)も含むことがすでに判明している⁷⁾。

実際に本実験でセファデックス LH-20カラムで花卉色素のすべてを分画, 採集した場合にNo. 5, 6分画に黄色部分が認められ, 他の分画は赤紫~紫色であった。アントシアニジンは金属イオンと結合すると青色を呈することが知られ^{8) 9)}, 黄色成分は金属塩溶液で処理しても黄色のままであり⁹⁾ アントシアニン金属錯体の青色と黄色が混色して, 染布の色は人の目には緑色を感じることになる。

総括

1. セファデックス LH-20カラムで花卉色素の成分分画(同じ色相と肉眼判定されたものの8種の分画)を採取した場合に, 第2分画(ほぼ純粋なフラボノール系アントシアニン)と他の分画を組み合わせた色素溶液で絹布を染めた場合は未媒染では染布の色相(赤紫色)に大きな差は見られないが, 酢酸銅で媒染すると第5分画前後の染布は緑~黄緑色, 他の分画は青色に発色した。

2. 精製配糖体(チュリパニン)およびアグリコン(デルフィニジン)と結晶粉末ルチンとの配合染色の場合は, 未媒染はチュリパニン分画が多い程赤紫色にルチンが多くなると黄色に近く染着されたが, 媒染するとチュ

リパニンが多いと青色に、ルチンが多いと黄緑～黄色に発色した。

3. 花卉色素成分をセファデックス LH-20カラムで8分画に分取して、各分画の成分同定を行った結果、紫～赤紫色のアントシアニンと黄色成分はルチン(3-ルチノシド)であることが確認できた。

4. 染着した試布の分光反射率曲線は、未媒染布が700nm(赤色)および450nm(青色)付近に反射率のピークが見られ、媒染した試布は全波長域で反射率は低下するが、520～560nm(緑～黄緑)にピークを持つ状態に変化した。上記1～3の結果も総合して、これは花卉成分中のアントシアニンの金属イオンとの錯体が青色で、ルチンは黄色であり、この2色の混色で、緑色に染着した状態が表現されることが確認できた。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、試料の採取に格別のご配慮、ご援助をいただいた富山県花卉球根農協の樋掛辰巳氏に

深く感謝致します。また、実験に尽力下さった清野早千子氏に誌上をかりて御礼致します。

参考文献

- 1) 安田齊; 花の色の謎, 東海大出版会, P1～4 (1986)
- 2) ト部澄子, 柳沢美文; 東京家政大研究紀要第28集, P129～134 (1988)
- 3) ト部澄子, 柳沢美文; 東京家政大生活科学研究所研究報告第10集, P43～45 (1987)
- 4) ト部澄子, 松山しのぶ; 東京家政大研究紀要第32集, P73～81, (1992)
- 5) 片山明; 染色化学討論会講演要旨集, 繊維学会・日本化学会, P99,100 (1993)
- 6) 安田齊; 花色の生理・生化学, 内田老鶴圃, P145, 146 (1980)
- 7) 林孝三; 植物色素, 養賢堂, P271,276, (1980)
- 8) 清野早千子; 東京家政大学卒業論文, P42,43, (1993)