

天然色素の単離とその性質および応用に関する研究

The Study on the Isolation, the Characterization and the Utilization of the Natural Pigments

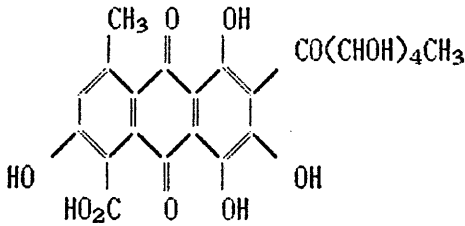
赤池照子, 佐藤 雅, 片山倫子, 片柳 薫, 卜部澄子

柳沢美文, 山口 功, 尾関幸子, 山本良子

天然色素は古代から染料として用いられており, B. C. 2000~1000には古代文明国でアリザリン(西洋アカネ), インジゴ(アイ), 古代紫(巻貝の一種)などが用いられ, ギリシャ時代ではサフラン(アヤメ科), ローマ時代にはケルメス(エンジムの一種)などが用いられた。やがて19世紀中頃以降合成染料が発明されてからは特殊なものや食品や化粧品などの添加物としての用途を除いて, その性質の持つ欠点により, すなわち日光に対する堅牢性や色調の不鮮明さ, 染色法の複雑さなどにより天然色素は用いられなくなった。顔料については無機顔料はすでに先史時代に認められるが, 有機顔料は有機染料に含まれる形で19世紀末から発展して来た。顔料の染料と異なる点は顔料が分散して使われることにある。天然色素は植物, 動物, 鉱物から得ているが, あるものは無色のロイコ体で含まれており, それらを含めると数百種類にもなる。それらの大部分は純粋に単離されており, その化学構造が決定されている。それらの主なものは α -ピロン系(クマリン類も含む), γ -ピロン系(クロモン類も含む), フラボノイド(フラボン誘導体, アントシアニン類(シニンも含む), オーロン類, カテキン類およびフェノール関連物質), カロチノイド(ビタミン

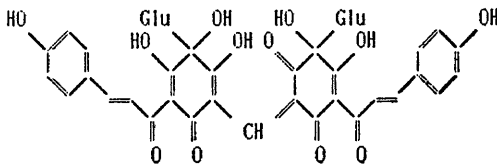
A, クロシンも含む), キノン類(ベンゾキノン類, ナフトキノン類, アントラキノン類, フェナンスラキノン類, 多環式キノン類), ポルフィリン系色素(クロロフィル, ミオグロビン, ヘモグロビン, シトクロム, エリトロクルオリン, クロロクルオリン, ヘモシアニン, 胆汁色素類, ビタミンB₁₂), インジゴイド系色素, ジシアン系色素(プテリン類, フェナジン誘導体), その他(ベンゾフェノン類, ジケトン類, プルピン酸類, 紅花色素類, ベタニン類)などがある。これらの天然色素の中には薬理作用のあるものもあり, ベンゾキノン類(寄生虫駆除剤), ナフトキノン類(ビタミンK), アントラキノン類(緩下剤), クロロフィル誘導体(創傷治療剤), フラボン類(毛細血管強化剤, 利尿剤)などが挙げられる。また細菌類が生産する色素中には抗菌性のあるものもある。

赤池, 佐藤らは鉱物性顔料の経時変化の他に南米のサボテンに寄生するエンジムの雌に含有される赤色色素コチニール(主成分はカルミン酸(I))に生ずる黴による色素分解過程の解明を目指しており, その色素に寄生する黴の防除法も明らかにする目的で行う。



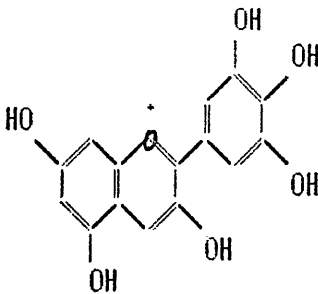
(I)

片山、片柳らは紅花色素（主成分はカルタミン（II）で、その他黄色色素を含む）の抽出を試み、単離精製してそれらの蛍光特性に着目し、日光による退色や汚泥中での分解過程を研究する。



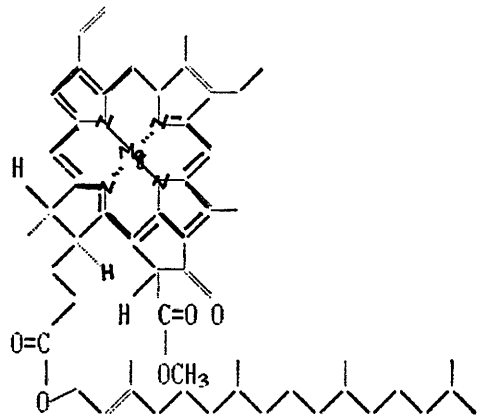
(II)

ト部、柳沢らはチューリップの花弁からアントシアニンを抽出し、加水分解の後、単離精製してデルフィニジン（III）を得、これらの実験過程で得られるそれぞれの物質を色材として布への染着を試み、成分の染着発色色相を検討する。さらに染着物を媒染し、原子吸光分光光度計によって配位金属の定量を行い、染色堅牢度との関連についても研究し、特にアントシアニン色素の耐光堅牢性を解明する。



(III)

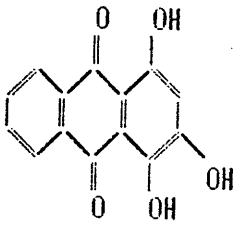
山口、尾関らは植物の葉に存在する葉緑素クロロフィルa（IV）に着目し、その単離と精製を試み、最終的にはその持つ創傷治療性を生かし抗菌剤を付加することで新たな皮膚塗布薬の開発を目的としている。しかし一般にクロロフィルは酸化分解され易く、また光によっても分解するので、今後はクロロフィル誘導体である銅クロロフィリン三ナトリウム塩を原料にして研究を進めることにしている。またそれとは別に紅花黄色色素の単離精製を行い、その化学構造の解明に当たる。



(IV)

山本は日本の古代布中に存在する染料に着目し、その染料の抽出と単離精製を行い、化学構造を明らかにすると共に、時代を経て分解が進んだものについてはその分解過程についても検討して行くことになる。現在手がけているものの中に日本アカネ（主成分はプルプリン(V)）によって染色された糸や布があり、媒染によりある種の重金属も配位しているのでその分解過程に興味を持たれる。

従って、研究者はそれぞれの天然色素を対象としてそれらを含む植物、動物や布から抽出したり、また単離されているものはその段階から実験を進めて行くが、精製の困難なものの中にはあり、格段の創意と工夫が要求される。そし



(V)

て天然色素についての研究の最終目標として考えられることは染料としての堅牢性の向上と自然環境の中で退色しないようにある種の改善が成されなければならないと云うことである。またこれまでの用途をさらに広げるような機能を付与することも大切である。しかしこれらのことは天然色素自体がもともと持っている性質を変更することにもなるので、本来の色調が変化して実用に耐えられなかったりすることの方が多い。そこらにも大きな困難が控えている。上記の諸研究を遂行することにより、多少とも天然色素の特徴を生かしながらそれらの欠点を補うことが出来ればこのプロジェクト研究の目的が達せられたものと考えている。

天然顔料の色変化に及ぼす環境の影響

分担研究者 赤池照子 佐藤雅

1. はじめに

人間が色彩を生活に取り入れることは、古今東西変わりはない。人類最古の人々が、洞窟の壁に彩色を施したり¹⁾、未開民族が身体に土を塗って色をつける²⁾など、色に対する関心は古くからうかがわれる。原始時代からこれらの彩色は、いずれも自然の中にあるものを用い、植物の実や花、あるいは根、そして泥や岩などであった。日本に残されている古墳の壁画などは、原始時代のものから見れば新しいものである。

飛鳥時代になると隋、唐の文化が伝来し、彩色技術も大きい影響を受け色材も豊富になっていった。これらの色材は、何千年もの時間を経ても、今でも鮮やかに色を保っているのは驚異である。

しかし一方長い年月を経たものには、建造物や宗教絵画、仏像などによく見られるような変退色したもの、あるいは消失したと思われる彩色物も多い。今回研究テーマに取り上げたのは、東大寺の仏像や法隆寺の壁画、高松塚の古墳、正倉院の遺宝などが1200～300年経過した今日でも、鮮やかに色が残っていることに着目し、その変退色の過程を各種の環境条件下で差がでるのではないかと想定し、これを追求することを試みた。

古くから壁画、彫刻、仏画などに用いられる色材の多くは、顔料である。そこで、今日でも日本画に用いられている天然顔料を試験材料とし、4つの異なる環境を設定して、ここに試験材料を置いてその変退色の経時変化(昭和59年8月11日より5ケ年間)を、カラーコンピューターで測定している。

今回は、前回は発表³⁾した研究の概要と、特に疑問の大きかった胡粉の吸湿状態と色差の関係と、銀朱、鉛丹の変色原因の究明を行った。

2. 実験材料

2-1 供試色素

コチニール 色素主成分 ($C_{17}H_{18}O_{10}$)

銀 朱 HgS

鉛 丹 Pb_3O_4

べんがら Fe_2O_3

黄 土 $FeO(OH)$

緑 青 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (9番)

群 青 $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (10番)

紺

鉛 白 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

胡 粉 $CaCO_3$

油 煙 C

供試色素のコチニールと紺を除き、X線回析

分析装置 (ガイガーフレックス RAD-B₃) で材料の同定を行った。これらは、日本画材として現在でも多く用いられているもので、画材店から購入した。(昭和58年)

天然の顔料は、産出する地域や粒度、その他自然の環境によって色相が異なることが、研究されている⁴⁾⁵⁾。日本画では、産出される地域の中で良質の天然色材を選ぶことが手法として重んじられており、展着材に用いる膠と混合し、滑らかになるまで皿の上で練ることによって艶と粘着力を出すというが、古代の壁画が、はたしてそのような行程を経ていたかは判明できず、よって、練る行為は行わずに混合するだけで試料とした。

2-2 素 材

1) 雁皮 2) 絵絹 3) 絵絹 (どうさ引き) 4) 木 (みずぎ・厚さ 1.5cm) 5) 漆喰 (昭和23年建築した日本家屋の漆喰壁・厚さ平均 1.5cm)

2-3 展着材

膠 (三千本)

5g/100ml の水の中に12時間浸漬 (温度30℃) 後、湯煎で溶解し、布で濾過して用いた。

3. 実験方法

3-1 試料の作成

塗布する素材のうち雁皮、絵絹は 5 cm² に区切り、木、漆喰は 5 cm² の大きさとした。

供試色素と展着剤の割合は、色素茶匙 1 杯 (0.2~6.0 g) に展着剤 9 ml の割合で混合し、素材に平ばけで、むらのないように塗布し自然乾燥させた。試料作成時の室内の温度は25℃、湿度65%であった。試料は、室内で1昼夜放置後、次の各設置場所に置いた。

3-2 試料の設置場所

- 1) A環境…恒温恒湿室内 (20±2℃, 65±2%RH)
- 2) B環境…温度20±2℃, 湿度79%RH (硫酸アンモニア飽和溶液で調製)
A・B環境とも試料は大型ガラス製デシケーター (内径 40 cm

体積24 l, A環境は密閉せず, B環境は密閉した) に入れ, 外側を黒い布で覆い, 光を遮断して恒温恒湿室内に静置した。

- 3) C環境…直射日光を避けた室内に, 防じんケースに入れる。

- 4) D環境…屋外暴露台 (アンダーグラス屋外暴露台 IS-1 型, スガ試験機)

3-3 測定方法

色変化の測定は, SMカラーコンピューター 4 型 (スガ試験機) を使用し, 測定項目は, 三刺激値 (X, Y, Z) 色度座標 (x, y) CIELAB 方式による ΔE , マンセル記号 (H・V/C) である。塗布直後の色を測定し, 設置当初は年 4 回, その後は年に 1~2 回測定した。

4. 結果と考察

前回の実験結果の概要は次のようである。

1) 設置当初から1年間は, 4ヶ月おきに色差値を測定した結果, 供試色素のうちコチニール, ペンガラ, 黄土, 緑青, 群青, 紺, 鉛白, 油煙は4ヶ月で色差値のピークがあり, 銀朱, 鉛丹, 胡粉は8ヶ月にあった。肉眼では判別しにくい程度のものであるが, 一時的に ΔE 値が高くなり, その後, 低くなる変化の特長がみられた。

2) 11種の色素のうち, 最も色変化の大きかったのはコチニールで, 特に湿度の高いB環境では黴(検査の結果不完全菌と判明)が発生し, 中でも漆喰が特に目立った。光線の影響を受けたD環境では, コチニールの色素が消失し, 素材の地の色が見えた。直射光線の影響を受けない室内でも, 各供試色素の中で最も色変化の大きいのは, コチニールであった。

3) コチニールに次いで色変化が大きかったのは鉛丹で, X, Y 値の減少 (X 値: 46.30→23.97, Y 値: 30.34→16.84) 彩度 (C: 14.97→9.06) の低下が見られた。銀朱も鉛丹と同様, 暗色化し赤味が消失 (X 値: 32.84→8.31, Y 値: 20.55→7.33) した。

4) 胡粉のB環境では、すべての素材が4ヶ月で色差値が上り、その後も徐々に上昇する傾向であった。

5) A, B, C, D環境の中では、A環境(20±2℃, 65%)に置いた試料の色差値の変化は少く、B環境(20±2℃, 79%)ではコチニールに徴が生え、特に木と漆喰の吸湿性のあるものに多かった。また、C環境(室内)では温度、湿度はD環境に準ずるが、直射日光の影響を受けないので、D環境より色変化は少なかった。着色物は、直射日光下にさらされることは少ないと考えられるがD環境(屋外暴露台)は、本実験でも色変化は極端に大きく、顔料のペーストが飛んで素地があらわれたり(コチニール、油煙)、素材(雁皮、絵絹)そのものがぜい化して、測色不能となった。

以上の結果から、色差値に大きく特徴のあった色素を取り上げ、次のA・B実験を行った。

A実験 胡粉の吸湿状態の色差値に及ぼす影響

まえがき

11種の顔料による経時変化の前実験結果³⁾からいずれの色素も4ヶ月または、8ヶ月に色差値のピークがみられたが、胡粉のB環境(20±2℃, 79%)では、図1に示すように、時間の経過と共に色差値が上昇して行く現象がみられた。この色差値の上昇は、吸湿に関係するのではないかと推定し、この点の解明を目的として、実験を試みた。

A-1 実験材料

A-1-1 供試色素

胡 粉 (前実験³⁾と同じ)

A-1-2 素 材

1)木(前実験³⁾と同じ) 2)漆喰(前実験³⁾と同じ)

A-1-3 展着剤

膠(前実験³⁾と同じ)

A-2 実験方法

ΔE

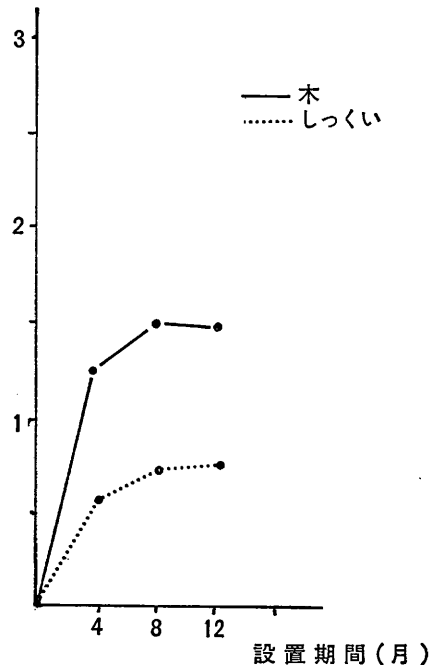


図1 胡粉の環境別(B-20±2℃, 79%R.H.) ΔE の変化

A-2-1 試料の作成

試料の作成方法は、前実験³⁾と同様に行った。ただし、前実験³⁾の場合は、色素の塗布後1日置いて試料を各環境に設置したが、今回は、色素の乾燥定着をはかるため、塗布後1日はそのまま室内(温度20℃, 湿度38%)に放置し更に14日間恒温恒湿室内に置いた。その後、次の各環境に設置した。

A-2-2 試料の設置場所

1) a環境…多湿; 温度20±2℃, 湿度100%
中型ガラス製デシケター(体積6l)の下部に蒸留水を入れ、すのこの上に湿度計を置き、湿度100%を確認。

2) b環境…恒温恒湿; 温度20±2℃, 湿度

65±2%, 減圧用ガラス製デシケーター (a 環境に同じ) の蓋上部から, 空気が流通するようにした。

- 3) c 環境…乾燥; 温度20±2℃, 湿度0%, 中型ガラス製デシケーター (a 環境に同じ) の下部に塩化カルシウムを入れて, すのこの上に湿度計を置き, 湿度0%を確認。

a, b, c 環境ともデシケーター内に試料を入れて密封 (a, c 環境) し, 外側を黒い布で覆い光を遮断し, 恒温恒湿室内に静置した。

A-2-3 設置期間

昭和61年6月2日～9月29日, この間7日毎に測定を行った。

A-2-4 測定方法

色変化の測定は, SMカラーコンピューター4型を使用し, 測定項目は前実験³⁾と同様である。

A-3 結果と考察

1) 図2によると, 多湿のa環境では7日目に漆喰の素材に黴が生え, 14日目には更に増殖した。また, 木の素材も色材に黴がついて, これ以後は黴のため, 測定不可能となった。しかし, 7日目の吸湿量と ΔE 値の変化を見ると, 漆喰の含有水分量は, 試料設置後1週間で1.5147gとなり, 2週間目には2.5787gと増加し, 木は3.0788gから5.100gと増えた。これは, 色差値の上昇と相関がみられるので, 明らかに吸湿が, ΔE 値の上昇に影響を及ぼしたものと推定できた。(所詮濡れ色は濃色である)

2) 図3は, 恒温恒湿内 (b 環境) の試料の変化であるが, ΔE 値は, ほとんど変化はない。含有水分量も, 試料設置後からあまり変化がみられない。

3) 図4は, 乾燥状態 (c 環境) の試料の変化であるが, 色差値に変動は少なく, 安定した状態であった。 ΔE 値が0.2前後で, ほとんど変化がない。(図中の吸湿量の変動は, 重量測

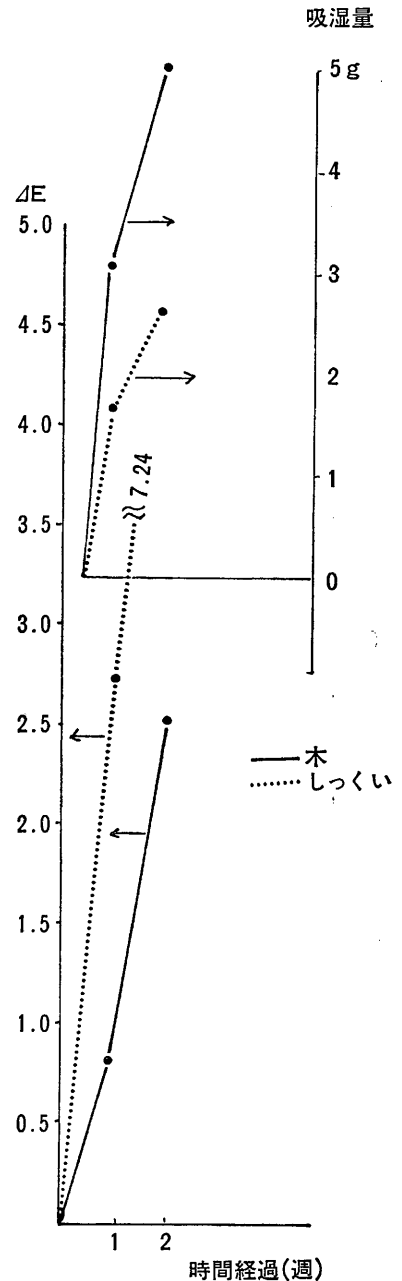


図2 胡粉のa環境(多湿)における ΔE と含水量の変化

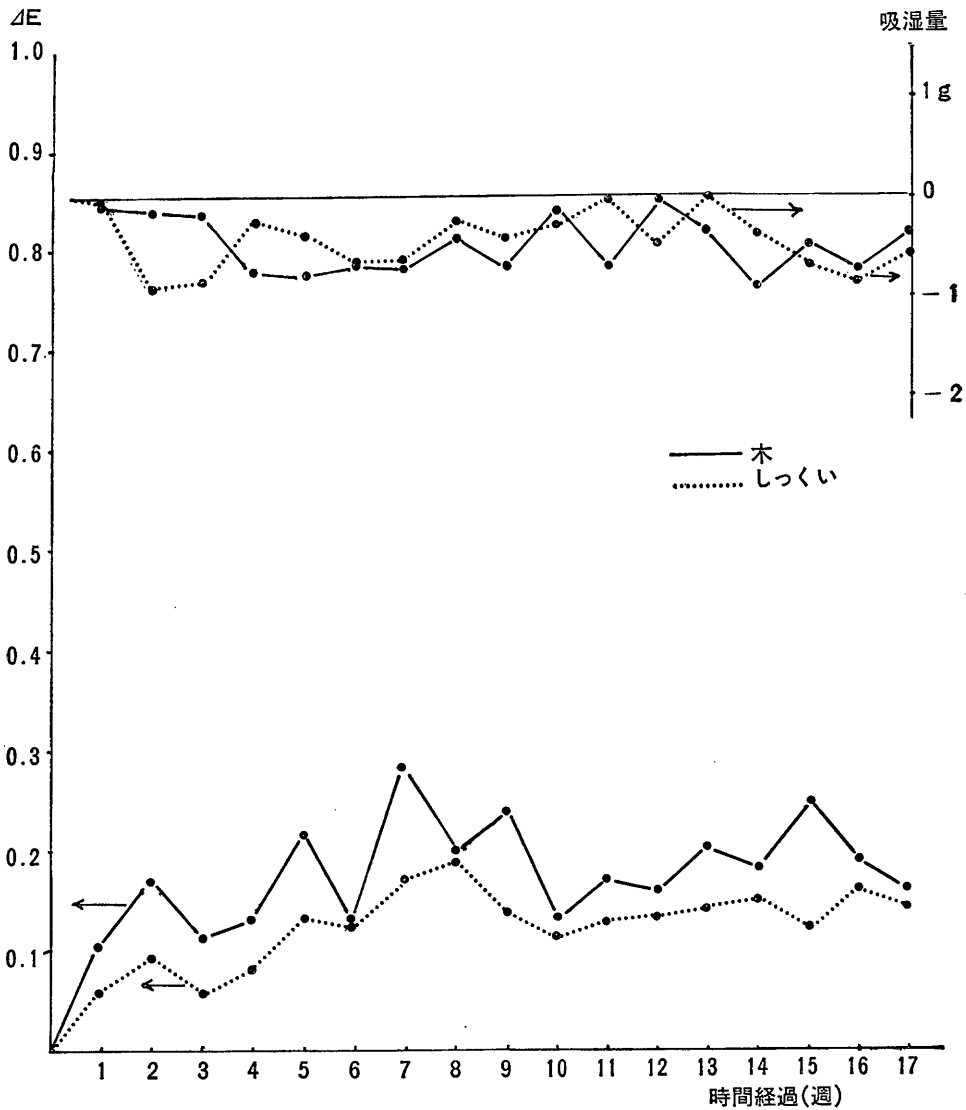


図3 胡粉のb環境(恒温恒湿)における ΔE と含水量の変化

定時の不手際の結果である)

B実験 銀朱・鉛丹の変色原因の検討

まえがき

11種の顔料による経時変化の前実験結果³⁾か

ら, 銀朱, 鉛丹がD環境(屋外暴露台)で大きな色変化があらわれた。これは, 肉眼でも赤味が減少し, 黒ずんだ様子が判別できるほどであり, また, 鉛丹のC環境(室内)でも同じような変化があらわれた。これらは, 恒温恒湿室内に設置したA, B環境の試料には見られなかつ

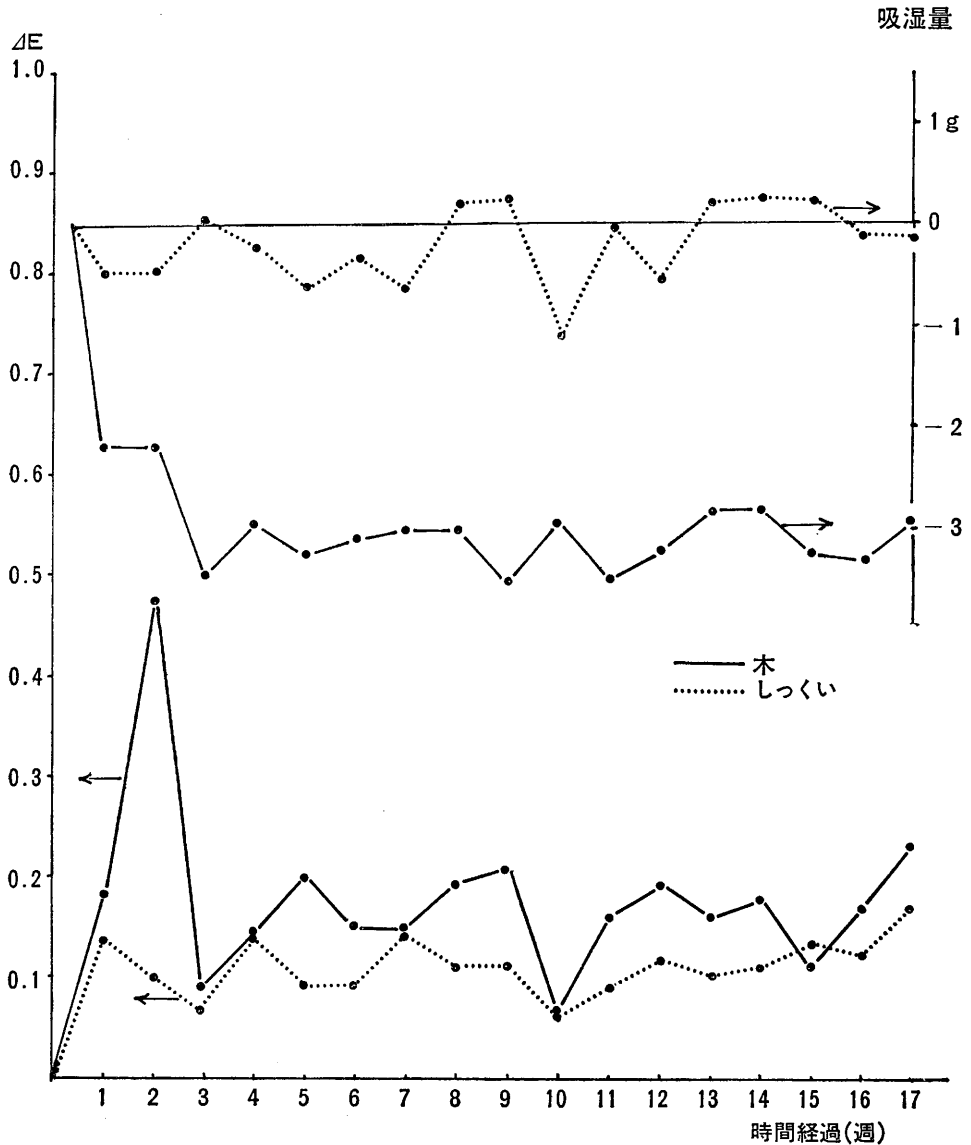


図4 胡粉のc環境(乾燥)における ΔE と含水量の変化

たことから、空気中の酸化が原因ではないかと推定し、銀朱、鉛丹で酸化の促進実験を行った。

B-1 実験材料

B-1-1 供試色素

銀 朱 (前実験³⁾ と同じ)

鉛 丹 (前実験³⁾ と同じ)

B-1-2 素 材

1) 木 (前実験³⁾ と同じ) 2) 漆喰 (前実験³⁾ と同じ)

B-1-2 展着剤

膠 (前実験³⁾ と同じ)

B-2 実験方法

B-2-1 試料の作成

試料の作成方法は、前実験³⁾と同様に行った。ただし、塗布後は1昼夜、室内(温度20℃、湿度38%)に放置し、後、次の酸化促進の環境に設置した。

B-2-2 試料の設置場所

銀朱、鉛丹を塗布した試料は、大型ガラス製デシケーター(体積35 l)の中に静置し、完全密封状態にした。デシケーター内の空気を真空ポンプで抜き、気圧計でたしかめながらO₂ボンベからO₂(摂氏35℃、150気圧で充填)を導入、デシケーター内の空気をO₂と交換した。デシケーターの外側は、黒い布で覆って室内に置いた。

B-2-3 設置期間

昭和61年5月14日～

(この間7月31日と10月16日に測定を行った)

B-2-4 測定方法

色の変化の測定は、SM カラーコンピュータ

ー4型を使用し、測定項目は前実験³⁾と同様である。

B-3 結果と考察

1) 図5によると、銀朱の酸化促進実験の結果を、前実験³⁾のC環境の経時変化(図7)と比較すると、むしろO₂の環境に設置した方が ΔE 値が低かった。(0.5前後)

2) 鉛丹の場合は、図6に示されたとおり、3ヶ月目で ΔE 値は大きく変化し、6ヶ月になると更に上昇した。前実験³⁾の8ヶ月目の経時変化(図8)と今回の促進実験の6ヶ月目と比較すると0.8～1.3の上昇の差がみられ、明らかに酸素が変色に影響することが想定できた。また、今回の促進実験はO₂だけの環境を設定したが、その他の物質の影響も考えられるので、更に検討する余地がある。

総括

A実験(胡粉の吸湿と ΔE 値の関係)およびB実験(銀朱、鉛丹の変色)から、次の結果を

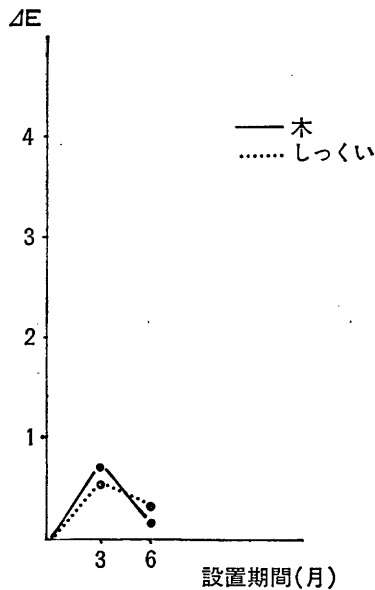


図5 銀朱のO₂環境による ΔE の変化

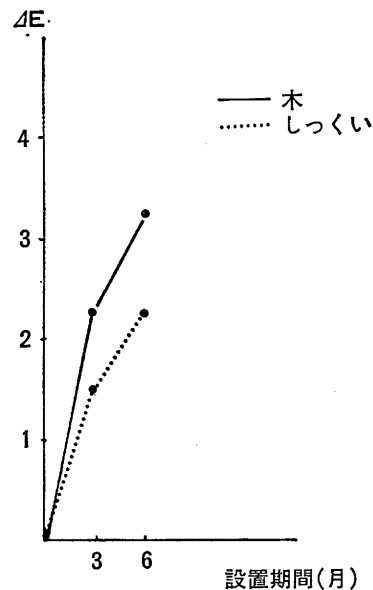


図6 鉛丹のO₂環境による ΔE の変化

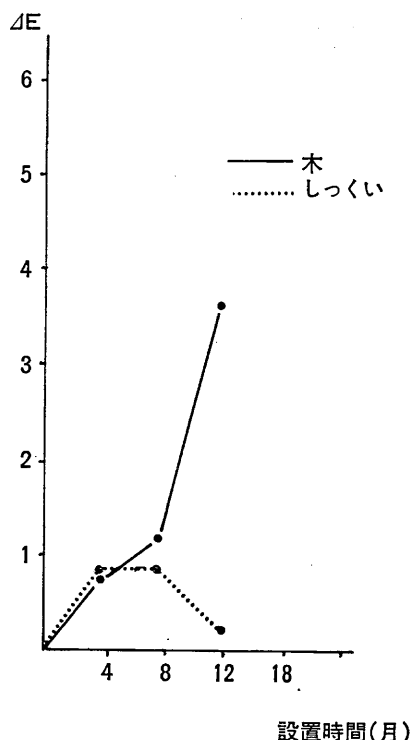


図7 銀朱の環境別 (C-室内)ΔE の変化

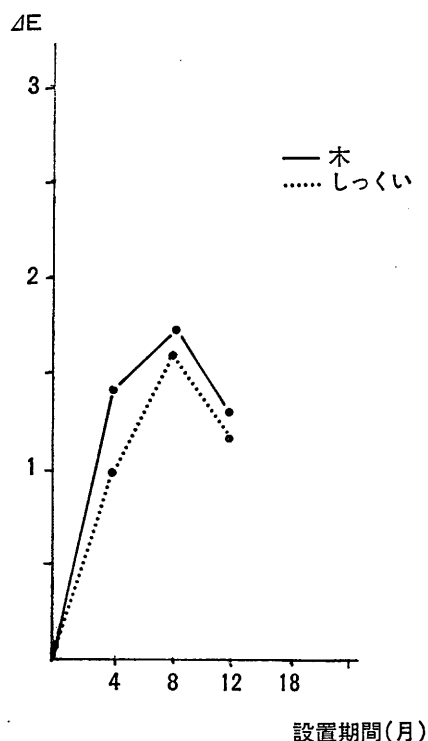


図8 鉛丹の環境別 (C-室内)ΔE の変化

得た。

1) 胡粉の吸湿と ΔE 値の関係の結果から (A実験) 考えられることは、湿度の少ない恒温恒湿室内 (b環境) と乾燥環境 (c環境) では、色差値が低く、多湿環境 (a環境) では色差値がb, c環境に位べると極端に高い。これは、吸湿が ΔE 値の上昇に影響するものと推定できた。

2) 銀朱、鉛丹の酸化促進実験 (B実験) の結果では、鉛丹に色差値の変化がみられ、酸化が色差値に影響することが想定できたが、銀朱は大きな変化がみられなかった。このことは、酸素の影響のみでなく、大気中の汚染物質や光線などによっても変化が引き起こされるものと、考えられた。

謝 辞

本研究は、昭和59年8月よりはじめた“顔料

の色変化に及ぼす環境の影響”の実験結果から問題点を取り上げ、実験したものであります。当初から実験に参加され、懇切なるご指導をいただいた卜部澄子教授に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Douglas Mazonowicz 著, 田口実訳: 世界の洞窟壁画—石器時代からの声—, 佑学社(1979)16, 19, 25~27, 30~33, 41~49.
- 2) 大石芳野: パプア人—石器時代に生きる—平凡社(1981)49, 53~54, 58, 64, 89.
- 3) 赤池照子, 佐藤 雅, 卜部澄子: 色彩学会誌, Vol.9, No.3 (1985) p.20~29
- 4) 小口八郎: 東京芸術大学美術学部紀要, 第5号 (1969)27~29.
- 5) 小口八郎: 東京芸術大学美術学部紀要, 第16号 (1981)1~38

紅花色素の蛍光特性について

片山倫子 片柳 薫

緒 言

自然界に美しく咲いている花には蛍光を発するものが多い。

日本で古くから用いられた化粧料のべにの原料となった紅花も蛍光を発する花の一つであるが、蛍光に関する詳細な情報は無い。

そこで著者は、衣類の洗浄に用いられている合成による蛍光増白剤や蛍光を発する合成の有色染料に関する分析技術をもとに、紅花の蛍光特性を明らかにするために、このプロジェクトに参加し、天然色素に関する研究を開始した。

紅花には紅色素カルタミン以外に多量の水性サフロール黄が含まれている。

これらに関する文献は亀高、Perkin らの1910年の報告¹⁾、黒田チカの1930年の報告²⁾、および Seshadri の1956年³⁾1960年⁴⁾の報告があるが、蛍光に関しては明らかにされていない。

本年度は紅花からの色素の抽出を試みた。さらに得られた色素の蛍光分析について合成染料ローダミン6 Gの蛍光分析を参考にして予備実験をおこなっている。

実験方法

色素の抽出

紅花からの色素の抽出は下記の、黒田の方法²⁾によった。

1. 乾燥紅（5 g）を粉末にし、200ml のピリジンで温浸後、濾過する。
2. ピリジン液を減圧下にて濃縮し、これに水を加えると赤色針状結晶が析出する。
3. 結晶を吸引濾過した後、アセトンで濾過液が無色になるまで洗う（収量約2.0~2.5 g）
4. 分析試料にするためには1~3の操作を最低3回はくり返す。
5. 4で求められた結晶にはいくらかピリジンが付着しているので結晶を氷酢酸と水浴上で温め、濾過した後アセトンさらにエーテルで洗う。
6. 1~5の操作で得られたものを減圧下で、120℃ に熱し、重量が不変となったものを試料とする。

抽出液の吸収スペクトル測定

島津自記分光光度計 UV-200 型によった。

抽出液の蛍光測定

MPF-4 型日立分光蛍光光度計によった。

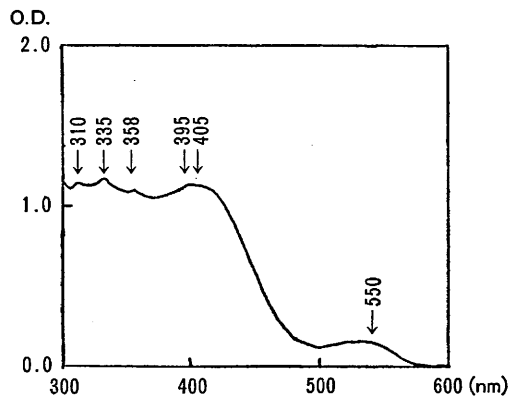


図1 乾燥紅ピリジン抽出液の吸収スペクトル

抽出条件 乾燥紅5 g に対し、200ml のピリジンを数回に分け加え、温浸後、ろ過した。

(吸収スペクトル測定の際にはこれを10倍希釈した)

天然色素の単離とその性質および応用に関する研究

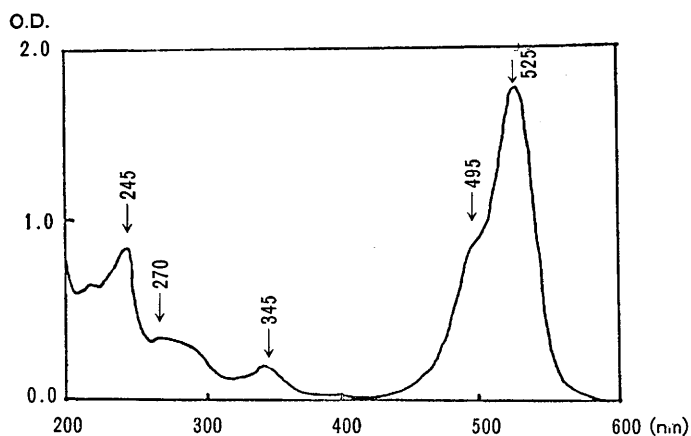
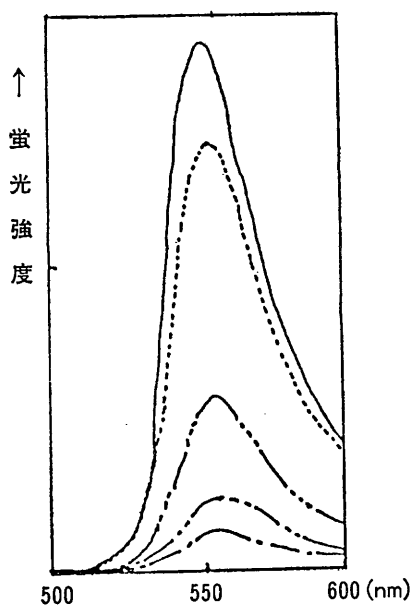
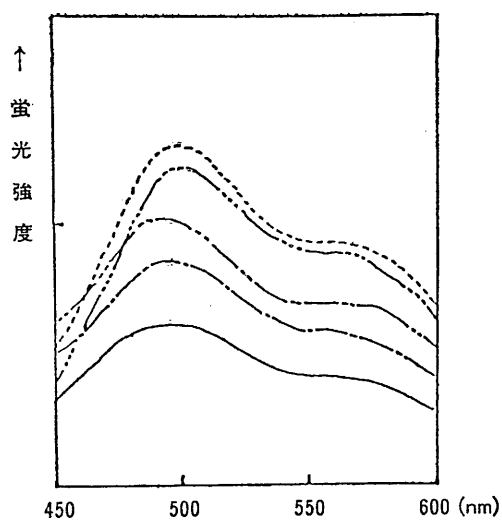


図2 ローダミン6 G水溶液の吸収スペクトル 濃度 6×10^{-4} %



— EX 525nm
 - - - " 495nm
 - · - " 345nm
 - · - " 270nm
 · · · " 245nm

図3 ローダミン6 Gの蛍光スペクトル



- - - EX 395nm
 - · - " 405nm
 - · - " 358nm
 - · - " 335nm
 — " 310nm

図4 乾燥紅ピリジン抽出液の蛍光スペクトル

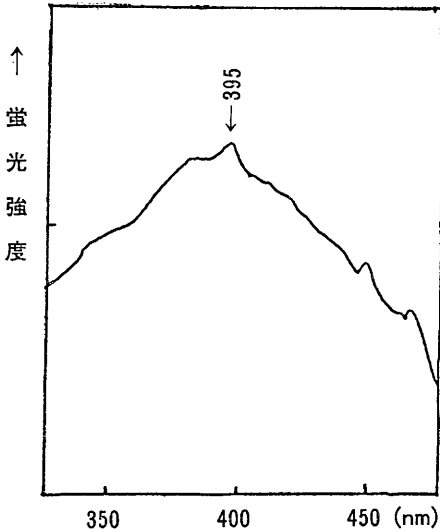


図5 乾燥紅ピリジン抽出液の蛍光(4495nm)におよぼす励起波長の影響

結果および考察

乾燥紅をピリジンで抽出したところ、前記の手順1.の抽出液について、図1の吸収スペクトルが得られた。

紫外部には、310nm, 335nm, 358nm, 395nm に極大吸収があり、可視では405nm, 550nm に極大吸収があり、400~600nm に吸収を示した。

蛍光特性が知られているローダミン6 Gの水溶液については、図2に示す吸収スペクトルが得られたが、245nm, 270nm, 345nm, 495nm, 525nmに極大吸収が見られた。これら5つの極大吸収を示した波長の光を励起光として蛍光スペクトルを測定したところ、ローダミン6 Gでは図3に示したようにいずれの励起光についても550nmで極大となる強い蛍光が出現した。

そこで先に吸収スペクトルを測定した乾燥紅のピリジン抽出液についてローダミン6 Gの場合と同様に蛍光スペクトルを測定したところ、310nm, 335nm, 358nmの励起光では495nmに極大をもつ蛍光が出現したが、励起光を405nmにすると極大波長は500nmになり、励起光を395nmにすると蛍光が強くなり、極大波長は497nmに移動した。図4には、乾燥紅ピリジン抽出液の蛍光スペクトルを、また、図5には、乾燥紅ピリジン抽出液の蛍光(4495nm)におよぼす励起波長の影響を示した。

以上の結果から、乾燥紅ピリジン抽出液から蛍光が検出されることは明らかであるが、この予備実験をもとに、紅花色素の蛍光特性に関する研究を進めていきたい。

引用文献

- 1) 亀高德平, A.G. Perkin; J. Chem. Soc., **97**, 1415(1910)
- 2) 黒田チカ; 日化, **51**, 237(1930)
- 3) T.R. Seshadri; Sci. Proc. Roy Dublin Soc., **72**, 77(1956)
- 4) T.R. Seshadri, S. Thakur; Current Sci., India, **29**, 57 (1960)

フラボノイド系色素の染色性 ——チュリパニンの場合——

服飾美術学科

ト部澄子, 柳澤美文

まえがき

1856年英国の W.H. Perkin が合成染料製造の端緒を発見して以来, 現代は人びとの生活周辺の彩色はほとんど合成色素で賄われている。

しかし, 最近になってその無公害性, 色相の深い優雅さ, 手間ひまかけて利用する手づくり的な高級感などの特性が見直されて天然色素の利用が静かなブームになって人気を呼んでいる¹⁾。

筆者らは, 古代から行われていた植物染料による染色に関係して, 表面的に美しい色彩を持つ花が昔からほとんど染色に利用されていなかった点に着目し, 花の色素の生化学的解明と染色性について各種の試験研究を行っている。

たまたま球根生産のために花は開花後間もなく摘花廃棄するチューリップの生産地が, この廃棄花卉の有効利用の検討を行っていることを知って, 実験試料はチューリップの花卉を選んだ。

花の色素には大別してカロチン, フラボン, アントシアニン類がある²⁾が, 実験試料としたチューリップ花卉は濃赤紫色でその主成分はアントシアニジンの配糖体でチュリパニンである³⁾。61年度は花卉をそのまま乾燥し, 花卉中の全成分を使用した場合の染色性を検討した。次年度はチュリパニンの結晶粉末を精製し染色性の変化を究め, それぞれの染色堅ろう度を確かめる。植物染料による染色物は, pH によって変色する欠点を持つことが知られているが, これは汗に対する堅ろう性の不良を招く, 本研究では特に汗と耐光堅ろう性の改良を研究する。61年の研究結果の一部の概要を報告する。花卉乾燥粉末による染色性試験は, A実験(乾燥粉末使用) B実験(色素粗結晶使用)を行った。本報

告はA実験中の染色堅ろう度試験結果のみを記し, 測色結果その他は次報で報告する。

実験方法

A実験

1. 試料

1) 綿ブロード, 絹羽二重(色染社より購入試験布)

2) 試料の精製: 精練漂白済試験布をさらに次の方法で精製した。

○綿ブロード

炭酸ナトリウム	1% o.w.f
スコアロールC-110	0.1% o.w.f
ハイター	7.5ml/l
チオ硫酸ナトリウム	10g/l

処理時間60分(沸騰)→チオ硫酸ナトリウム溶液(脱塩素のため)30分(25℃)で放置→湯, 流水, 蒸留水で洗浄後自然乾燥

○絹羽二重

過酸化水素	15ml/l
スコアロールC-110	0.4ml/l
ケイ酸ナトリウム	2g/l
ETDA (エチレンジアミンテトラ酢酸)	0.1g/l
月星ハイドロ	2.5g/l

処理時間60分(55±5℃)→湯, 流水で洗浄→月星ハイドロ溶液(55±5℃)で30分処理→湯, 流水, 蒸留水で洗浄後自然乾燥

2. 花卉(チューリップ花卉乾燥粉末)

- 1) 品種: Queen of the Night
- 2) 色素主成分: デルフィニジン
- 3) 採取場所: 富山県砺波市, 富山県花卉球根農業協同組合
- 4) 採取年月日: 昭和60年5月6日
- 5) 花卉乾燥法: 真空凍結乾燥機(丘サイエンス OFD-2FS 型)により乾燥後粉碎機(日本理科学器械KK)で粉碎

3. 媒染剤

酢酸銅 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 酢酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

4. 実験方法

1) 染色条件：表1に示した。

表1 染色条件

条 件 \ 試 布	綿	絹	綿・絹
花卉乾燥粉末	3.5g	3g	6.5g
浴 比	30:1	43:1	37:1
染 色 時 間	60分		
染 色 温 度	室温(25±5℃)・50±5℃		

前媒染を行い、染色・染色・媒染を1回染色として、1回および10回くり返し染色を行う。

未媒染布：綿・絹、硫酸銅媒染布：綿・絹、酢酸銅媒染布：絹のみ、酢酸鉛媒染布：絹のみ

2) 染色方法：pH3.0 クエン酸溶液(10%クエン酸溶液で調整)で染料(花卉粉末)をとかし、その中に試布を入れ表1の染色温度で60分染色し、水洗いせずそのまま自然乾燥する

3) 媒染方法：各種媒染剤の2%溶液を使用し、浴比100:1、媒染時間30分、媒染温度(23±5℃)で行い、媒染後十分水洗、自然乾燥する。

5. 試験項目

1) 測色：SMカラーコンピューター(スガ試験機KK)により、三刺激値、マンセル表色系、C.I.E.表色系、アダムスニコカーソン色差(V_x, V_y, V_z 系)($L^*a^*b^*$)色差、色座標の測定を行った。

2) 分光反射率曲線の測定：日立323型自記分光光度計により測定。

3) 染色堅ろう度試験：JIS-L-0844-'73洗たくに対する染色堅ろう度試験、JIS-L-0848-'78汗に対する染色堅ろう度試験、JIS-L-0842-'71カーボンアーク燈光に対する染色堅ろう度試験を行う。

B実験

染浴のpH、染色温度、媒染効果を検討する目的で行った。

1. 試料

綿ブロード、絹羽二重(色染社より購入試布)

毛、レーヨン、アクリル、アセテート、ポリエステル(何れもJIS-L-0803-'74添付白布)

2. 染料(色素)

A実験の残液のうち未媒染布の染色後の残液と2回くり返し染色した残液をまとめ、その色素を抽出して使用。

3. 色素抽出方法

アンバーライト樹脂による吸着分離法で、アンバーライトカラム管にガラスフィルターでろ過した色素残液を流し込み、アンバーライトに色素を吸着させ、40%メタノールによりアントシアン成分を溶出し(その他の成分を分離)採取した液をロータリーエバポレーターで、濃縮乾固し、さらに真空凍結乾燥機で乾燥させた色素を粉末にして用いた。

4. 実験方法

1) 染色条件：染料—2%o.w.f, 浴比—20:1 染色時間—30分、染色温度—室温(31±3℃), 50±5℃, 100℃, 染浴 pH—酢酸, クエン酸, 硫酸, 塩酸の10%溶液でそれぞれの pH3.0, pH4.0, pH6.0 を調整し染浴溶液とした。

2) 染色方法：pH 調整ずみの溶液に染料をとかし、30分所定温度で染色を行い、染色後蒸留水で1回すすぎ自然乾燥した。

3) 媒染方法：酢酸銅、硫酸第1鉄、重クロム酸加里、焼みょうばんの各1%溶液を使用し、染色効果の良い試布のみ媒染を行う。浴比—100:1、媒染時間—30分、媒染温度—室温(31±3℃)で行い、媒染後流水でよくすすぎ、自然乾燥した。

5. 試験項目

1) 測色：A実験に準ずる。

2) 分光反射率曲線の測定：A実験に準ずる。

結 果

染色堅ろう度(A実験の場合)

表2に1回及び10回染色試料の染色堅ろう度の変化(変退色のみ)を示した。

1. 洗たく堅ろう度は、未媒染布は綿、絹と

表2 染色回数による染色堅ろう度の比較
(A実験の場合)

試験項目	試布	染色温度(℃)	繊維	染色回数による等級(変退色)		※堅ろう度の変化
				1回(級)	10回(級)	
洗たく堅ろう度	未媒染	23±5	絹	1	2	↑
		"	綿	1	2	↑
		50	絹	2-3	4	↑
		"	綿	3	2	↓
	硫酸銅媒染	23±5	絹	3-4	4	↑
		"	綿	2-3	3-4	↑
		50	絹	3-4	4	↑
		"	綿	4	3-4	↓
	酢酸銅媒染	23±5	絹	4	4	→
		50	"	4-5	4-5	→
	酢酸鉛媒染	23±5	"	4	4-5	↓
		50	"	4	4	→
汗に対する堅ろう度(酸性汗)	未媒染	23±5	絹	1	3	↑
		"	綿	1-2	3-4	↑
		50	絹	2-3	2-3	→
		"	綿	3	2	↓
	硫酸銅媒染	23±5	絹	1	4	↑
		"	綿	1-2	4	↑
		50	絹	2-3	4	↑
		"	綿	1-2	3	↑
	酢酸銅媒染	23±5	絹	1-2	4	↑
		50	"	3	4-5	↑
	酢酸鉛媒染	23±5	"	1-2	1-2	→
		50	"	1	1	→
汗に対する堅ろう度(アルカリ汗)	未媒染	23±5	絹	2	1-2	↓
		"	綿	1-2	1-2	→
		50	絹	1-2	2	↑
		"	綿	2	1-2	↓
	硫酸銅媒染	23±5	絹	2	3	↑
		"	綿	2	3	↑
		50	絹	2	3-4	↑
		"	綿	2-3	2	↓
	酢酸銅媒染	23±5	絹	3-4	4	↑
		50	"	3	4	↑
	酢酸鉛媒染	23±5	"	2	4-5	↑
		50	"	3	4	↑

試験項目	試布	染色温度(℃)	繊維	染色回数による等級(変退色)		※堅ろう度の変化
				1回(級)	10回(級)	
耐光堅ろう度	未媒染	23±5	絹	2	2	→
		"	綿	3	2	↓
		50	絹	2	3	↑
		"	綿	3	2	↓
	硫酸銅媒染	23±5	絹	4	4	→
		"	綿	4	4	→
		50	絹	3	4	↑
		"	綿	4	4	→
	酢酸銅媒染	23±5	絹	4	4	→
		50	"	3	5	↑
	酢酸鉛媒染	23±5	"	3	3	→
		50	"	3	3	→

※堅ろう度の変化(1回染色と10回染色の変化)

↑ 1回より10回が堅ろう度強化

↓ " 低下

→ 1回と10回に変化がない

もに23±5℃, 10回染色で1級向上し, 50℃染色の場合は絹の方が良好で1級向上した。硫酸銅媒染布は, 23±5, 50℃染色ともに絹は向上し綿は室温染色では向上し加熱すると低下した。酢酸銅媒染布の23±5, 50℃染色布は1回, 10回染色布ともに4又は4-5級と良好な結果を得た。

2. 汗に対する堅ろう度(酸性汗液)は, 未媒染布の10回染色で3-4級向上し, 硫酸銅は10回染色で2-3級程度上昇し, 硫酸銅, 酢酸銅, 酢酸鉛ともに10回染色すると4, 4-5級に向上した。アルカリ汗液の場合は, 酸性汗液の場合より劣ったが, 酢酸銅, 酢酸鉛は10回染色で4, 4-5級に向上した。

3. 耐光堅ろう度は, 染色回数に関係なく4級程度であった。

参考文献

- 1) 片山明ら: 染色工業 Vol 35. No. 1. 色染社 (1987) p 2-27
- 2) 安田齊: 花色の生理・生化学, 内田老鶴圃 (1980) p 9-44
- 3) 林孝三: 植物色素, 養賢堂 (1980) p 276

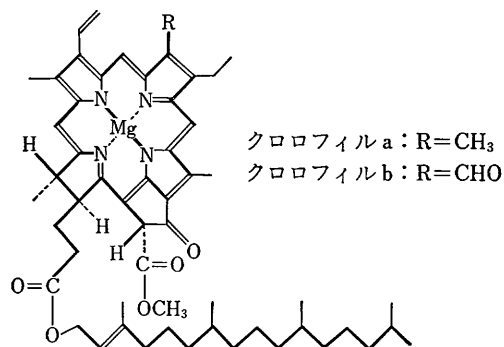
天然色素の単離と精製クロロフィル a の場合

山口 功, 尾関幸子

クロロフィルは植物の葉緑素で、その名称は 1819年に P.J. Pelletier と J.B. Caventou とによって唱えられたものであり、彼らによってクロロフィル a, b が純粋に単離された。高等植物や緑藻中にはクロロフィル a とクロロフィル b が約 3:1 の割合で含まれており、カロチンやキサントフィルと共に分布している。多くの種類の海藻中にはクロロフィル c がクロロフィル a と共に認められる。また紅藻中には原則的にクロロフィル a とクロロフィル d が認められる。クロロフィル e は不等毛藻類に含まれ、紅色または褐色バクテリアにはバクテリオクロロフィルが含まれ、緑色バクテリアにはバクテリオビリジンが含まれている。それらは組織中ではたんぱく質と結合しており、C₃-植物では光照射により水を分解して酸素を放出し、一方で炭酸ガスを吸収して糖質を合成する光合成と酸素を吸収して炭酸ガスを放出する光呼吸を行っている。クロロフィル a, b の化学構造式と分子式については R. Willstätter (1912) と A. Stoll (1933) により提出されたが、分子式は今日まで正しいものとされている。化学構造式については H. Fischer と A. Stern (1940) により提案され、クロロフィル a の全合成については既に A. Stoll と E. Wiedemann (1952) によ

ってクロリン e₈ をクロロフィル a に転換する方法が確立されており、クロリン e₈ までの全合成は R.B. Woodward (1960) によって行われ、両者の成果を繋げると完全な合成経路となる。またその絶対配座の決定は H. Brockmann Jr. (1971) と W. Hoppe ら (1971) によるメチルフェオフォルビド a の X線解析によってなされた^{1,2,3)}。

化学的性質としてクロロフィル a は強酸で処理すると Mg 原子とフィチル基が取れたフェオフォルビド a が生じ、弱酸で処理すると Mg 原子だけが取れたフェオフィチンが得られる。ま



たエタノールを含む水中でクロロフィラーゼを働かせるとエチルクロロフィリド a が生成する。後二者を強酸で処理すると何れもフェオフォルビド a となる。フェオフォルビド a, フェオフィチンおよびエチルクロロフィリド a を熱アルカリで処理して酸で中和すると何れもクロリン e が生成することが解っている。

そこで筆者はクロロフィル a のフィチル基のみが除去されたクロロフィリド a を得て、フィチル基の代わりに抗菌性のある化合物、例えば 6-アミノペニシラン酸や 7-アミノセファロスポラン酸などをアミド結合によって置換できれば抗菌性創傷治療薬が完成するものと期待している。従って先ず最初にクロロフィル a の純品を得なければならず、その為に以下に示す様な

方法によりクロロフィル a を精製し、その物質についての若干の知見を得たのでここに報告する。

実験および結果

各種スペクトルの測定に使用した機器は日立 100-60 型分光光度計(紫外・可視部), 日本分光製 IRA-1 型赤外分光光度計および日立製 R-40 型 90MHz 核磁気共鳴装置などである。また一連の実験に用いた溶媒は市販の一般基準のものである。

粗クロロフィルの試料はコンフリー (comfrey: *Symphytum officinale* L.) を処理して得た日本葉緑素(株)製のペースト状物で、コンフリー葉部を粉碎し、80%アセトンで抽出した溶液に水を加えてアセトン濃度を55%に希釈してから一晩冷所で放置する。生じた沈殿だけをエチルエーテルに溶解して濾過し、濾液を濃縮してペースト状にしたものである。

1. クロロフィル a の精製⁴⁾

コンフリーから得たペースト状粗クロロフィル 14.8g を 490ml のアセトンに溶解し、ジオキサン 70ml を加え、さらに蒸留水 90ml を攪拌しながら加えた。その溶液を 0℃ で約 1 時間放置すると暗緑色の沈殿が生じた。その溶液を濾過して濾紙上の残渣のみを 500ml のメタノールに溶解し、石油エーテル 125ml および蒸留水 125ml を加えて上層を分液して得た。下層には再び石油エーテル 60ml を加えて振盪し、生じた上層を分液して取り、以前の上層溶液と合わせた。この溶液を 80%メタノール水溶液 250ml で三回洗浄した後、エチルエーテル 60ml を加え蒸留水 200ml で二回洗浄した。このエチルエーテル溶液を芒硝で乾燥してロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、暗緑色のペースト状物 0.48g (収率=3.2%) を得た。この段階でかなり精製されたクロロフィル a となる (吸光度比 428/660nm=1.25, エチルエーテル溶媒)。このペースト状物を粉糖カラム(40.0×

2.5cm) で精製を試みた。先ず粉糖を 80℃ で 4 時間乾燥して 35 メッシュの篩に掛け、石油エーテル中で脱気してからカラムに詰め、石油エーテルで担体である粉糖をよく洗ってから、石油エーテル 5ml に溶かした試料を入れ、最初に石油エーテルでキサントフィルを溶離させてから、徐々に溶離液中のエチルエーテルの割合を増して行った。緑色を示す各フラクションは TLC プレート (ワコーゲル B, 展開溶媒は *n*-ヘキサン: 2-プロパノール=4: 1v/v) 上に 3 ~

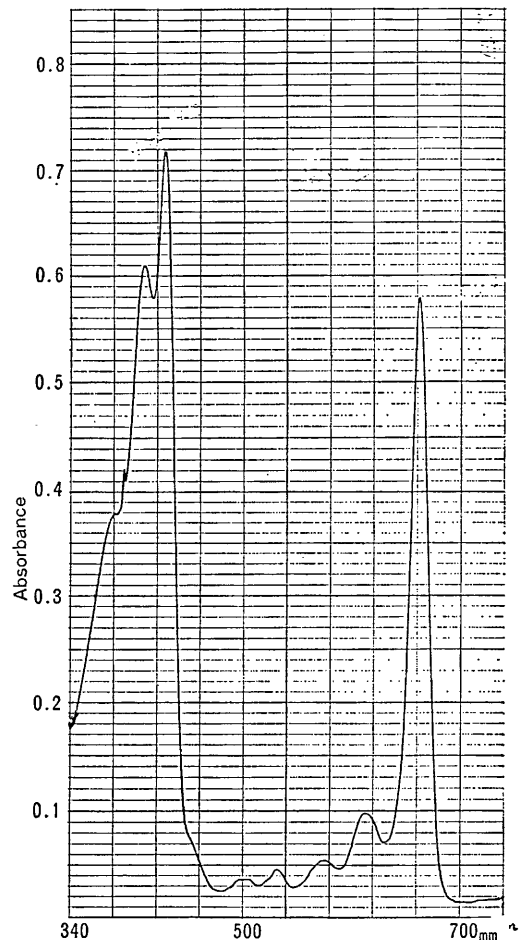
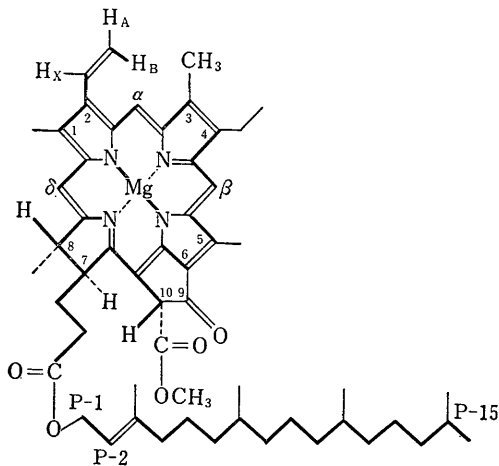


Fig. 1 Electronic absorption spectrum of chlorophyll a in diethyl ether.

4スポットを与えたので、それらのフラクションの溶液を全部まとめて濃縮し、再びシリカゲルカラム(ワコーゲル C-300, 30.0×2.2cm)で精製した。溶離液に石油エーテル:エチルエーテル=4:1v/vの混合溶媒を用い、フラクション #8~11 に TLC プレート上で非常に濃い緑色の1スポット ($R_f=0.89$) を与える溶液を得た。それらをまとめて溶媒を除去し、暗緑色のペースト状物0.27g (収率=1.8%)を得た。この物を可視部吸収スペクトルおよびNMRスペクトル測定結果からクロロフィルaであると同定した(吸光度比 $428/660\text{nm}=1.38$, エチルエーテル溶媒)。 $\lambda_{\text{max}}(\text{diethyl ether})(\text{cmM})$: 662 (95.6), 616(17.2), 578(10.7), 535(8.2), 500 (7.2), 428(123.6), 408.8(96.7), 380sh(60.9) nm; 文献値⁵⁾ $\lambda_{\text{max}}(\text{diethyl ether})(\text{cmM})$: 662 (91.2), 615(13.8), 578(7.6), 533.5(3.7), 430(121), 410(76.1)nm.

NMR スペクトルについてはカラムクロマトでの溶離液輸送のためのマイクロポンプ用シリコンゴム管に含まれている可塑剤であるビス(2-エチルヘキシル)フタレート⁶⁾の混入のためピークの一部に解析出来ない部分が認められたが判読出来る部分については以下の通りである。

δ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): 9.45, 9.20, 8.25 (β ,



α , δ -H), 5.98, 6.18, 7.90 (H_A , H_B , H_X), 6.18(10-H), 3.90(4- CH_2 -), 3.92(10a- CH_3), 3.24, 3.20, 3.57(1,3,5- CH_3), 5.08(P-2-H) ppm. 文献値⁷⁾ $\delta(\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD})$: 9.50, 9.23, 8.28(β , α , δ -H), 5.97, 6.13, 7.92(H_A , H_B , H_X , ABX), 6.22(s)(10-H), 4.14(m), 4.27(q) (7,8-H), 3.75(q), 1.72(t)(4- CH_2 - CH_3), 3.97(s)(10a- CH_3), 3.28(s), 3.25(s), 3.60(s) (1,3,5- CH_3), 1.78(q)(8- CH_3), 4.30(d)(P-1 H_2), 5.10(t) (P-2 H), 1.52(s) (P-3 CH_3), 0.71~0.75(s)(P-7, 11, 15 CH_3) ppm.

2. クロロフィルaの酸化

精製したクロロフィルaの適当量をエチルエーテルに溶かし、厚さ1cmの紫外線測定用セルに入れ、一定時間毎に駒込ピペットで空気を送り込んで可視部吸収スペクトルの各ピークの吸光度変化を調べた結果、660nmの吸光度は時間が経過するに従い減少して行く。すなわち緑色の退色を示した。ここで興味があることは空気を送り込んだ際に、616nmの吸光度が消滅したり、再び回復したりしながら660nmのピークの減少を観察した。その結果を次頁の表1に示す。

表1 430nmと660nmの吸光度比の経時変化

時間	430/660nm比	備考
0分後	1.65	
1分後	1.75	616nm 消失
2分後	1.71	"
3分後	1.65	回復
4分後	1.75	616nm 消失
5分後	1.75	"
6分後	1.66	回復
7分後	1.79	溶媒添加
8分後	1.66	回復
9分後	1.78	616nm 消失

上の結果から、クロロフィル a は最初に空気中の酸素と付加物を作り、いわゆる酸化中間体を形成するがそれはクロロフィル a と平衡関係にあり、酸化中間体は最終的に酸化物となると考えている。

クロロフィル a \rightleftharpoons 酸化中間体 \longrightarrow 酸化物

この酸化中間体の化学構造は H.H.Inhoffen⁷⁾ が報告した光酸化中間体(I)の推定構造式と同様のものであるかどうかは現在のところ不明である。

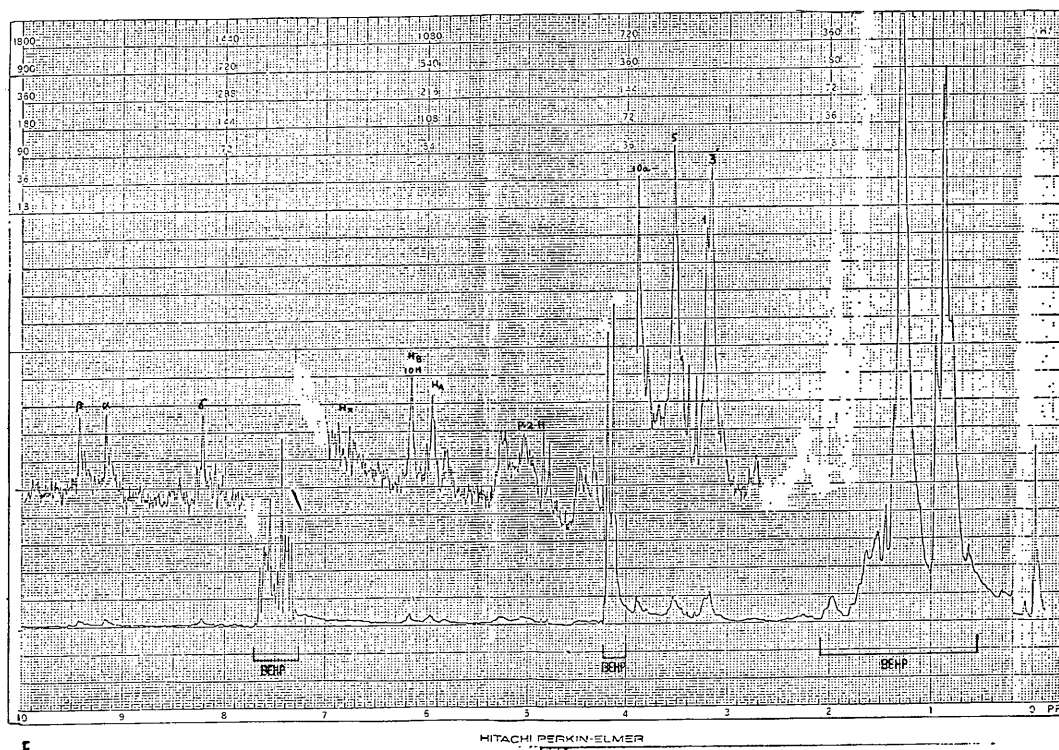
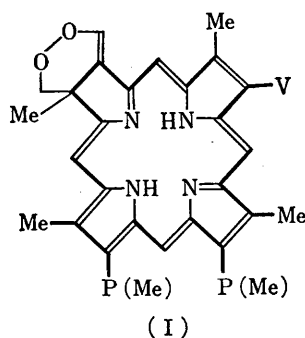


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of chlorophyll *a* in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$, which was contaminated with bis (2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) from a silicon tube.

考 察

クロロフィル a の単離精製ではシリコンゴム管の可塑剤の混入があったが、可視部吸収スペクトルには何ら影響を与えることなくその吸光度パターンは文献値とよく一致している。NMR スペクトル測定で可塑剤の混入が明かとなったが、解読出来る部分の各置換基のケミカルシフトもまた文献値とよく一致しているので、ここに記した方法を用いればクロロフィル a の精製が可能である。またクロロフィル a の酸化については、もしピロール環を結び付けているメチン基に置換基が結合すれば 500nm で吸収に変化が認められるのではないかと考えられるが、そのような変化は無い。従ってクロロフィル a の環状共役構造が破壊されずに存在するような酸化中間体として化合物(I)のようなものを考えているが、それについての確証は今後の研究を待つしかない。

参 考 文 献

1. K.M. Smith ed.: *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1975.
2. S. Coffey ed.: *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, IVB, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1977, pp. 237-340.
3. A.R. Katritzky et al ed.: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1984, pp. 377-422.
4. 吉浦昌彦, 入山啓治: 蛋白質・核酸・酵素, **24**(4), 60(1976)
5. R.M.C. Dawson et al ed.: *Data for Biochemical Research*, 2nd Edn., The Clarendon Press, Oxford, 1969, p. 318.
6. I. Yamaguchi, S. Hayakawa: *Bull. of Tokyo Kasei Daigaku*, **24**(2), 159(1984)
7. H.H. Inhoffen et al: *Ann. Chem.*, **730**, 173 (1969)

古代裂地より抽出した色素の鑑別について

分担研究者 山本 良子

はじめに

近年の文化財に対する考古学的研究の進展に伴い、埋蔵されていた古裂地を手にすることができるようになり、これら古裂地を構成している繊維およびその染色がいかにおこなわれたものか、染料はなにか等の鑑別が問題視されるようになってきているのに刺戟を受けて古裂地の分析を手がけるようになった。そこで問題となったのが、染料の分析であり、今回総合研究の分担のテーマとして、古裂地より抽出された天然染料の同定を試みることにした。しかし何分にも試料となるものは、入手が困難な貴重な試料が多く、外観的な考察はできても、これを細部にわたって理化学的に分析するに必要なだけの試料を手に入れることはむずかしく、またたとえ入手できたとしても分解破壊して調べることはむずかしく、多くの問題が残る。

そこでごくわずかの試料でも十分に鑑別できる手法^{1)~2)}をみいだすことを目的に、予備実験を試みることにした。

1. 試料

試料は、年代が平安後期から室町時代にかけての甲冑などの紐の一部で、表1に示した10種類である。

また対照用の天然植物染料としては、今日入手可能なものの中から代表的なものをえらんで試料とした。

2. 実験方法

1. 繊維の鑑別は、顕微鏡法により側面の形態および断面の形態観察をおこなった。

2. 染料の鑑別については、日立赤外分光光度計 215 型を用い、溶液固定法、ペースト法によった。

染料の抽出方法は、試料が極めて僅かであるので、試料 2mg を 2ml のエチルアルコール

で24時間以上浸漬し、溶出したものを試料とした。また別に天然植物染料についても同様の処理をおこない試料とした。

表1 試料

No.	記号	色相	摘要
1	K1001	朱色	平安後期大鎧
2	K1002	朱色	〃
3	K1003	白(黄)	耳糸
4	K1004	紫(黒)	耳糸
5	K2001	黄	紫裾濃大鎧
6	K2002	うす紫	〃
7	K2003	白黄	〃
8	K4001	白黄	白糸肩紅威胴丸
9	K4002	朱	縹糸肩白威大鎧
10	K4003	朱	白糸中紅威胴丸

3. 結果

試料の構成繊維については、顕微鏡法により糸1本位のごくわずかなものであっても、側面および断面の形態を観察することで、試料の年代から推定できる繊維の種類としては十分判定することができ、本実験に供された試料は、いずれも絹繊維であることが判定された。

染料については、赤外分光光度計の活用により、染料の特異な吸収帯がわかれば、これを応用することが可能であり、ごくわずかな試料からの染料の溶出に用いる溶媒の特性により分析しておく必要があり、今回予備試験として実施した試料の一部については、裂地より抽出して得たものの吸収帯は、肉眼で観察される色相から分類すると次の通りである。

① 朱色系統のものは、図1—a, b, cに示す如く、2種類のスペクトルにわかれた。

② 紫色系統の色相のものは、図2—a, bの如くで、抽出用の溶媒エタノールと吸収帯が類似しており溶媒の種類を検討する必要がある。

③ 白(黄)色系統の色相のものについては図3—a, b, c, dの如くで、a, b, cについては、抽出溶媒のエタノールの吸収帯を示しており、dのみが異なる吸収を示していることがみられ、a, b, cの試料は、白色の糸が年月の経過により黄色化して、黄味を帯びているもので、dの資料は、黄色系統の染料により染色がほどこされているものと推察される。

④ 対照用とした天然植物染料より抽出され

たものと比較検討した中には、近似した吸収帯を示すものもみられ、試料を観察して予想される資料の種類に相当するところから、ごく僅少な試料の場合において、この方法を応用するこ

とは十分可能ではないかと考えられる。

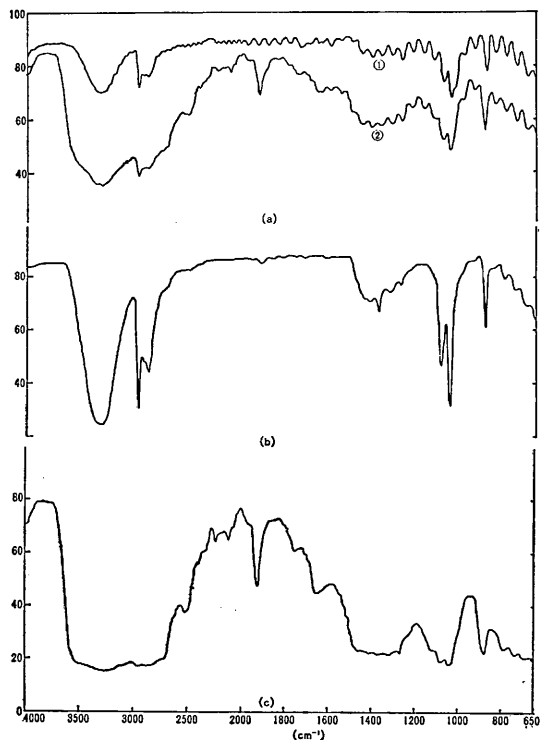


図 1. 朱色系統の赤外吸収スペクトル
a: ①エタノール, ②K1002
b: K4002 C: K1001

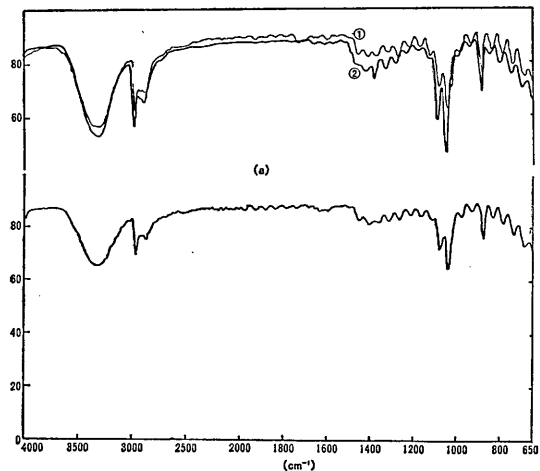


図 2. 紫色系統試料の赤外吸収スペクトル
a: ①エタノール, ②K1004 b: K2002

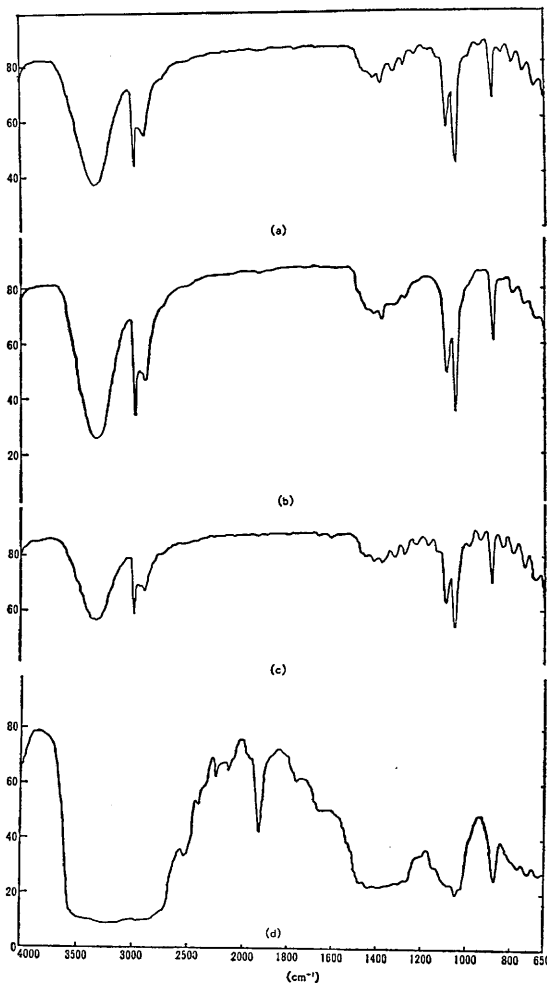


図 3. 白(黄)系統試料の赤外吸収スペクトル
a: K1003, b: K2003
c: K4001, d: K2001

4. 考 察

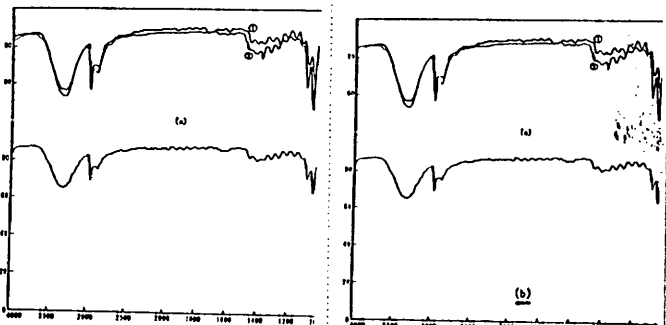
以上の結果を総括すると、貴重な試料のため破壊してしまうことがむずかしく十分な試料の精製等ができなかったことから純粋な成分構造の解析を行うまでには到らなかった。

今後、溶媒の影響についても検討し、更に他の分析機器等の活用も試み、より分析を容易にする方法について検討をしたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 柏木希介: 家政誌, 22, 253(1971)
- 2) 布目順郎: 養蚕の起源と古代絹, 雄山閣(1979)

正 誤 表

ページ	左右	位 置	誤	正
47	左側	下から 2行目	428/660nm== <u>1.25</u>	428/660nm== <u>1.38</u>
48	左側	上から12行目	428/660nm== <u>1.38</u>	428/660nm== <u>1.25</u>
52	左側	図 2	 <p>図 2. 紫色系統試料の赤外吸収スペクトル a: ①エタノール, ②K1004 b:</p>	
57	左側	上から16行目	生じ <u>な</u> かった事柄 <u>を</u>	生じ <u>な</u> かった事柄 <u>について</u>
		下から11行目	見出 <u>す</u> の <u>に</u>	見出 <u>す</u> の <u>は</u>
58	左側	下から14行目	よみとれ <u>が</u>	よみとれ <u>る</u> が
59	左側	下から 9行目	このよう <u>な</u> も <u>が</u> 汚物の	このよう <u>な</u> も <u>の</u> が汚物の
	右側	上から 7行目	よう <u>に</u> ,	よう <u>に</u> .
62	左側	下から 5行目	スズ <u>チ</u> バチ	スズ <u>メ</u> バチ
66	左側	下から11行目	多 <u>い</u> <u>く</u> などによ <u>っ</u> た。	多 <u>い</u> などによ <u>っ</u> た。
写 真	左側	A 蒸 肉	(100° C , 10° C)	(100° c 10 <u>分</u>)
80		上から10行目	<u>成</u> 分解性	<u>生</u> 分解性
86		下から 8行目	<u>U. S. W</u>	<u>U. S. W.</u>