

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 of 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

柳澤美文, 山口 功, 尾関幸子, 山本良子

今回報告する天然色素に関する研究の一つは卜部, 柳沢らのチューリップの花弁からのアントシアニンの抽出とそれを加水分解して得られるデルフィニジンの単離精製, および精製したデルフィニジンの経時変化をマスペクトラムから検討しようとしたものである。周知のようにこのような天然色素はそれが含まれている環境から剥離すると非常に不安定となり, 長時間そのまま保つことは困難となる。その理由の主なものとは空気中の酸素による酸化と太陽光線による光反応によると考えられている。そこで卜部, 柳沢らは単離精製したデルフィニジンを一定時間毎にマスペクトル測定することにより, その分解過程の機構を明らかにしようとしている。この知見を逆に分解防止のための手段の確立に応用することにより, 単離したデルフィニジンの安定性を保ち, それをなんらかの化粧品や食品などの工業製品に利用することを目的としている。本年度は天然色素の一利用法としてデルフィニンジ配糖体であるチュリパニンの各種繊維への染色性を検討した。すなわち繊維による天然色素の安定性の向上を狙ったものである。

もう一つの天然色素に関する研究は山本による日本の古代布に用いられた染料が一体どういうものであったのかを究明しようとするもので, 古代布や糸に含まれている極微量の天然染料を繊維から単離し, IRスペクトル測定により明らかにしようとしたものである。しかし天然染料も時間を経ると分解するためIRスペクトラ

ムの検討により十分な情報が得られるかどうかは鍵となる。また用いられた天然染料の種類により繊維の脆化も異なり, どの染料がどの繊維の脆化を防いでいるのかも検討の対象となる。そして古代に行われた媒染技法が他の現在知られている多数の不安定な天然色素に利用できないかなど, 上記のデルフィニジンの工業的利用のための解決策を示唆する情報をも含んでいるのではないかと期待される。

次回に報告する山口, 尾関らのクロロフィルに関する研究と片山, 片柳らによる紅花色色素の蛍光特性についての研究の進捗状況は山口, 尾関らは原料をメルク社製の銅クロロフィリン三ナトリウム塩に切り換え, その試薬の純度をペーパークロマトグラフィーで検討したが, かなりの狭雑物を含み, カラムクロマトグラフィーによる精製が必要であることが判明した, そこでカラムクロマトグラフィーで用いる溶出媒をペーパークロマトグラフィーで検索し, 主成分が $R_F=0.60$ に位置する展開溶媒を見付けて, その溶媒をカラム溶出溶媒に転用した, 現在は単離した銅クロロフィリン三ナトリウム塩の物性を測定している。片山, 片柳らは抽出した紅花色色素カルタミンおよびその関連の合成染料についての蛍光特性を検討中である。

また赤池, 佐藤らの鉱物性顔料の経時変化については本誌第10集で発表し, その後の研究についてはコチニールについての知見を得つつある。

フラボノイド系色素の繊維への染色性 — チュリパニンの場合 —

ト部 澄子 柳澤 美文

まえがき

前報¹⁾に引つづきチューリップ(品種 Queen of the Night)の花弁に存在する色素の繊維への染色性を知るために、花弁から色素の結晶を精製し粉末状としてこの色素の染色性を検討した。前報¹⁾は、花弁をそのまま乾燥し粉末状にしたものの繊維への染色性を調べたが、本報告は、前報¹⁾の乾燥粉末から色素のみを抽出精製した。したがって前報¹⁾と本報告の実験結果からは、花弁中の全成分(色素を含み水分を除く)の染色性と、色素のみの染色性の差をみることができた。

実験方法

1. 試布

JIS-L-0803 染色堅ろう度試験用添付白布、多織交織布 交織A号(たて糸:①綿糸 ②ナイロンフィラメント糸 ③ビニロン紡績糸 ④アセテートフィラメント糸 ⑤そ毛糸 ⑥レーヨンフィラメント(ブライト) ⑦アクリル紡績糸 ⑧生糸 ⑨ポリエステル紡績糸, よこ糸:ポリエステル紡績糸)

2. 花弁

Queen of the Night の乾燥粉末(前報¹⁾A実験2, に同じ)

3. 試薬および機具

塩酸, 炭酸ナトリウム, 酢酸アンモニウム, メタノール, エタノール, 酢酸(何れも試薬1級又は特級)。卓上多本架遠心機KS-5200C(久保田), カラーコンピューターSM-4型(スガ

試験機), 東亜ガラス電極 pH メーターHM 7. B型(東亜電波), セファデックスLH-20カラム, 染色堅ろう度試験用機器

4. チュリパニンの精製

Queen of the Night 花弁中に含まれるアントシアニンは柴田によって結晶状に単離され, Tulipanin(デルフィニジン-3-ルチノシド)と命名されている²⁾。この精製法に若干の改良を加えた方法を東京学芸大学武田教授のご指導によって単離精製を行った。精製の手順は

1) 花弁の乾燥粉末7gを酢酸:水:メタノール(5:45:50)の混合液(以下文中で単に混合液と略記する)200mlに浸漬し, 室温(20℃)で3時間おく。

2) 洗浄した目のつんだポリエステル布二枚を重ね, 1)の抽出液をろかす。ろ液は遠心機で(4000回転, 10分処理)処理し上澄液を桐山ロードで, 吸引ろかし, ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮乾固する(温度30±2℃)

3) 乾固された色素を20mlの混合液で完全に溶解し, 約4mlづつをセファデックスLH-20カラムに入れ, 混合液を滴下して濃赤色のチュリパニン分画を採取する。

4) 採取溶液をロータリーエバポレーターで濃縮乾固する。乾固した色素を4mlの蒸留水で溶かし, 蒸留水と同量の7%エタノール塩酸を加え1昼夜冷蔵庫内におき色素塩化物の結晶を折出させる。

5) 4)で得た結晶を桐山ロードでろ集する。乾燥後, 4ml以下の蒸留水でとかし桐山ロードでろかし, 蒸留水と同量の7%エタノール塩酸を加え冷蔵庫内で結晶を折出させる。

6) 5)の操作を更に2度繰返し純粋なチュリパニンの粉末を採取する。

7) 6)で得られた色素粉末を少量の混合液でとかし, 東洋ろ紙No.51のろ紙上にプロットして酢酸:塩酸:水(3:1:8)を展開溶媒とした展開槽で(ペーパークロマトグラフ)色素純度の確認を行った処, 単一のスポットを得て,

チュリパニンが純粋であることをたしかめた。色素は約5gを精製し染色性試験に供した。

5. チュリパニンの繊維への染色性試験

多織交織布，交織A号を巾2cm（重さ0.5g）にととのえ表1の条件で染色性を検討した。

表1 染色性試験条件

試布	巾2cm, 長さ10cm, 重さ0.5g
染色濃度	5%, 0. w.f.
浴比	20 : 1
染浴pH	3.0±0.2, 4.0±0.2, 5.0±0.2
染浴の酸	塩酸, 酢酸
染色温度(°C)	40, 60, 80, 100
染色時間(分)	20, 40, 60

表1中の染浴 pH の調製は2%炭酸ナトリウム，3%塩酸液で行った。

染色性試験で各種繊維の中で中色以上に染着された試布を選び，硫酸アルミニウム (Al)，硫酸第一鉄 (Fe)，重クロム酸カリウム (Cr)，硫酸銅 (Cu) の各2%溶液で21°C，30分媒染処理を行った。媒染後十分水洗，乾燥し，発色が良好であった試布を選び，染色堅ろう度試験を行った。

6. 染色布の色相測定

染着が良好であった試布の色相をカラーコンピュータSM-4型によって，X, Y, Z, xy, マンセル記号 (H・V・C) を測定し，CIE色度図上で主波長を求めた。

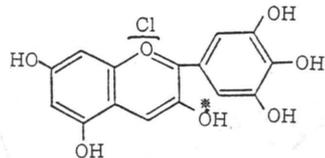
7. 染色堅ろう度試験

表4の試布について，JIS-L-0842-'71 カーボンアーク灯光，JIS-L-0844-'76 B-1号洗たく，JIS-L-0848-'78 汗に対する染色堅ろう度試験を行った。

実験結果と考察

1. 精製チュリパニンの性状

1) 得られた色素は7%エタノール試験液中では染色の針状結晶で Queen of the Night の花卉の主色素 Delphinidin の配糖体で，結合糖はグルコース，ラムノースであるとされている³⁾。今回精製した結晶はこの塩化物 (図1) である。写真は150倍の顕微鏡下の結晶である。



※グルコース，ラムノースが結合
図1 精製チュリパニンの構造



チュリパニン結晶の顕微鏡写真

2) 精製を繰返したチュリパニン粉末を1mg/10mlの1%メタノール塩酸溶液で溶解した液のλmaxは545nm (図2) で，生花卉から完全に色素を抽出 (1%メタノール塩酸溶液) した場合の溶液の吸光度のピークは540nm前後と測定され，精製した色素は，花卉中のものと同様の状態で精製されたものと判った。また図3はチュリパニン粉末の赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) で，800cm⁻¹前後，および1400~1500cm⁻¹の吸収が塩化物の特徴と考えられた。

3) 7gの花弁乾燥粉末から約0.3gのチュリパニン塩化物が採取できた。また，生花卉2枚 (約2.2g) 中にはチュリパニンは塩化物としては約7mg含有される計算になる。

4) 色素2.5mg/1mlの蒸留水溶液のpHは2.8であった。

天然色素の単離とその性質および応用に関する研究

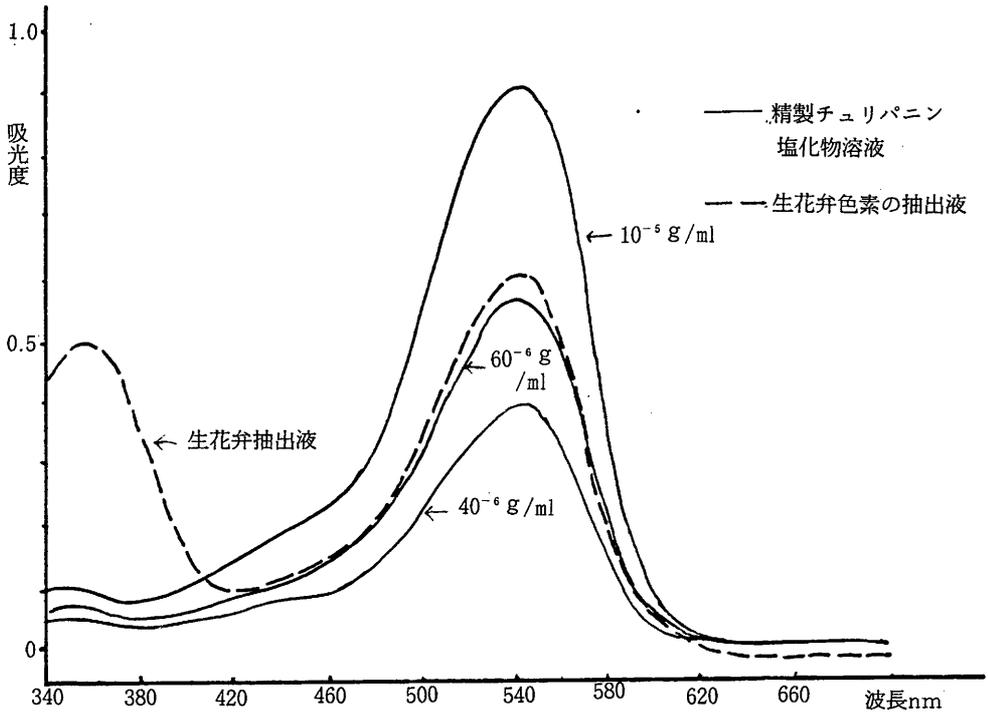


図2 チュリパニンの1%メタノール塩酸液の吸光度曲線

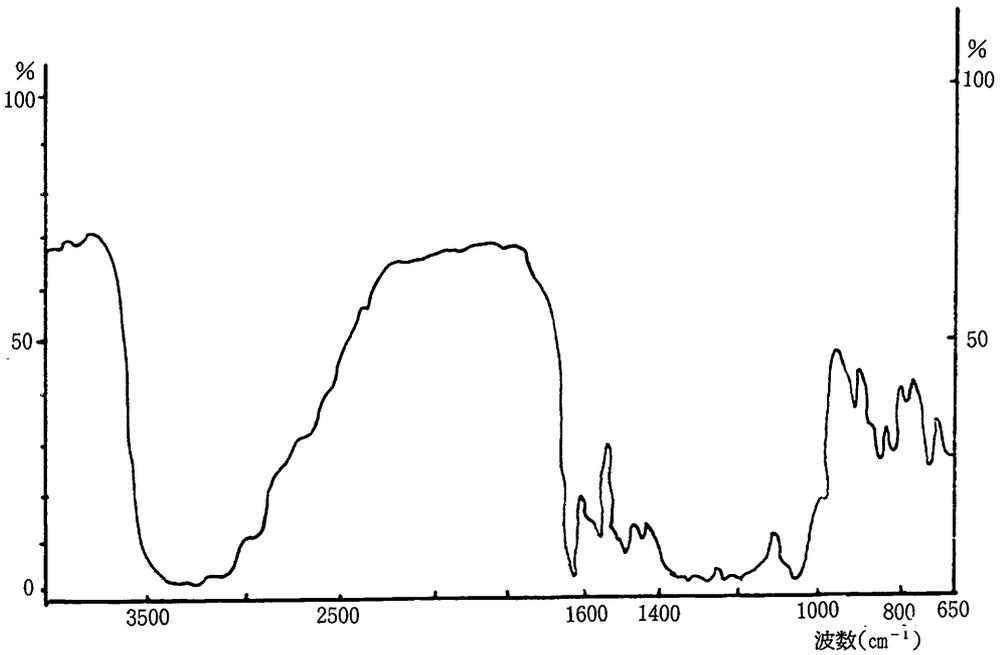


図3 チュリパニン塩化物の赤外吸収スペクトル

表2 各種繊維への染色性試験結果

染浴酸	染色時間(分)	pH		pH 3.0				pH 4.0				pH 5.0			
		布	温度°C	40	60	80	100	40	60	80	100	40	60	80	100
塩酸性浴	20	綿	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	△
		ナイロン	△	△	○	○	△	○	○	◎	△	△	○	◎	
		ビニロン	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	
		アセテート	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		毛	△	△	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	
		レーヨン	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
		アクリル	×	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		絹	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ポリエステル	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	40	綿	○	△	△	△	○	○	○	△	△	△	△	△	
		ナイロン	△	△	○	◎	△	△	○	◎	△	△	○	◎	
		ビニロン	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	
		アセテート	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
		毛	○	○	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	◎	
		レーヨン	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△	○	○	○	△	
		アクリル	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		絹	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	△	
	ポリエステル	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	60	綿	○	○	△	△	○	○	○	△	△	△	△	△	
		ナイロン	△	×	△	◎	△	△	○	◎	△	△	○	◎	
		ビニロン	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		アセテート	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
		毛	△	○	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	
		レーヨン	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	○	○	△	
アクリル		×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
絹		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
ポリエステル	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		
酢酸性浴	40	綿	○	△	△	△	○	○	△	△	△	△	△	△	
		ナイロン	△	△	○	◎	△	△	○	◎	△	△	○	◎	
		ビニロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		アセテート	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
		毛	△	△	○	◎	△	△	○	◎	△	△	○	◎	
		レーヨン	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	
		アクリル	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		絹	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	ポリエステル	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	60	綿			△										
		ナイロン			◎										
		ビニロン			○										
		アセテート			×										
		毛			◎										
		レーヨン			○										
		アクリル			×										
絹				○											
ポリエステル			×												

濃色◎ 中色○ 淡色△ 不染×

2. 染色性試験結果

表2に結果を示した。表中の◎印は繊維に中色以上の濃色に染着した状態のもの○印は淡中色、△は淡色、×は全く染着されない場合を示した。

1) レーヨン、ビニロン、毛、ナイロンの染色性が良いことが目立ち、アセテート、ポリエステル、アクリルは染着されなかった。

2) 天然繊維は赤味を帯び、合成繊維は黒味を、pHがアルカリ側では青味が増し、酸性では赤味が増して染色された。また絹は低温でよく染まり、高温では染着不良であり、レーヨンも同様であった。しかし毛は高温(100℃)でよく染まった。

3) アクリルは染色されなかったが、pH 3.0、染色温度100℃塩酸酸性浴で40~60分染色するとピンク系に染着された。

4) 各種繊維は総べて紫味系(アクリルの上記3)以外)に染色されたが、80℃以上の加熱染色で色素が変色して茶色~緑味が加わる傾向が見られた。

5) 酢酸酸性浴より塩酸酸性浴の場合が濃色に染着されたが、後者の場合は色相がくすんだ。

3. 媒染による色相変化(媒染効果)

媒染剤の種類と染色条件によって一定の色相に発色した結果を表3に示した。

1) Al, Fe, Cu 媒染は、媒染処理によって未媒染布に比べて青味が増し、とくに Cu 媒染の場合に目立った。Cr の場合は黄味に発色した。

4. 染色布の染色堅ろう度試験結果

染色堅ろう度試験は、多織交織布で染色性試験と媒染を行った試料のうち、最も染着効果が良好であった未媒染布4種、媒染布3種の7種を選んで行った。(表4)堅ろう度試験結果を表5に示した。

試験布のA~Dまでは未媒染布でA(ビニロ

表3 媒染剤による発色状態と染色条件

	染浴pH	(°C)	(分)	媒染剤	媒染処理後の変化
		染色温度	染色時間		
塩	3.0	6	4	Al	青味を帯びる
	3.0	8	4	Fe	非常に青味を帯びる
酸	4.0	6	4	Cr	黄味を帯びる
	4.0	8	4	Cu	非常に青味を帯びる
酢	3.0	6	4	Al	青味を帯びる
	3.0	8	4	Fe	非常に青味を帯びる
酸	4.0	6	4	Cr	黄味を帯びる
	4.0	8	4	Cu	非常に青味を帯びる

表4 染色堅ろう度試験に用いた染色布

試験区記号	布の種類	染浴の条件	pH	(°C)	(分)	媒染剤
				染色温度	染色時間	
A	ビニロン	酢酸	4.0	8	4	—
B	レーヨン	酢酸	4.0	8	4	—
C	アクリル	塩酸	3.0	10	6	—
D	ウール	酢酸	3.0	10	4	—
E	レーヨン	塩酸	4.0	8	4	Cu
F	レーヨン	塩酸	3.0	8	4	Fe
G	ウール	塩酸	4.0	6	4	Cr

ン)、B(レーヨン)は、汗、洗たく試験では試布の変退色が目立ち、汚染も良好とはいえず、これは実際に使用する衣料品としては使用不可能な染色品という状態であった。しかし、C(アクリル)、D(毛)の場合は、汗、洗たく試験ともに変退色、汚染の等級はすべて3級以上であった。耐光堅ろう度はA~D試験ともにすべて1級で著しく劣った。

媒染したE、F(レーヨン)は、Cu 媒染の場合は未媒染布と変わらないが、Fe 媒染すると汗、洗たく堅ろう度は、ともに3~4級向上した。またCu 媒染は耐光堅ろう度が向上した。

表5 染色堅ろう度試験結果

数字は等級

試験区記号		A	B	C	D	E	F	G		
染色堅ろう度試験等級	汗	アルカリ性	変退色	1	1級以下	4	4-5 Str	1	3-4	2-3
		汚染	(第一添付)	2 (ビニロン)	2-3 (レーヨン)	4 (アクリル)	3-4 (ウール)	1-2 (レーヨン)	4-5 (レーヨン)	3 (ウール)
			(第二添付)	2 (レーヨン)	4-5 (絹)	4-5 (絹)	3 (綿)	4-5 (絹)	4-5 (絹)	4 (綿)
		酸性	変退色	3	1級以下	4-5	4-5 Str	1	4-5	2
			汚染	(第一添付)	1-2 (ビニロン)	2-3 (レーヨン)	4 (アクリル)	4 (ウール)	2 (レーヨン)	4 (レーヨン)
		(第二添付)		3 (レーヨン)	4 (絹)	4 (絹)	3 (綿)	4-5 (絹)	4-5 (絹)	4 (綿)
	洗たく	変退色	1級以下B1	1級以下	4-5	3-4 B1	2-3	2-3	2-3	
		汚染	(第一添付)	4-5 (ビニロン)	3-4 (レーヨン)	5 (アクリル)	4-5 (ウール)	4-5 (レーヨン)	4-5 (レーヨン)	4 (ウール)
			(第二添付)	4 (レーヨン)	4-5 (絹)	4-5 (絹)	4-5 (綿)	4-5 (絹)	4-5 (絹)	4-5 (綿)
	耐光	1	1級以下	1級以下	1	3	2	1級以下		

表6 染色布の色相測定値

試験区記号		A	B	C	D	E	F	G
測定項目	布の種類	ビニロン	レーヨン	アクリル	ウール	レーヨン	レーヨン	ウール
	媒染剤	—	—	—	—	Cu	Fe	Cr
	マンセル表色	H	V	C	x	y	主波長 (nm)	補色主波長 (nm)
三刺激値	X	20.57	19.69	18.43	6.81	11.57	9.86	20.15
	Y	18.47	17.52	12.44	6.08	11.49	9.27	20.24
	Z	34.54	30.54	19.46	8.85	28.81	22.99	8.37
色座標	x	0.2796	0.2906	0.3662	0.3132	0.2231	0.2341	0.4132
	y	0.2510	0.2586	0.2472	0.2797	0.2215	0.2201	0.4151
主波長 (nm)		410				447	473	578
補色主波長 (nm)			563	508	553			
スペクトル色		青紫	紫~青紫	赤紫	紫~青紫	青緑	青	黄

G (毛) は Cr 媒染すると汗、洗たく堅ろう度がかえって不良となり、耐光堅ろう度も劣った。

これらの点から考えられたが、チュリパニン染色布の場合は、従来の植物染料の染色の場合に行う媒染操作というより、染色堅ろう度向上の目的で後処理するという考え方が妥当で、レーヨンの場合 Cu 処理は耐光堅ろう度が向上し、Fe 処理では汗、洗たく堅ろう度が向上し、金属塩処理による染色堅ろう度の改善が示唆された。

5. 色相測色結果

表6の測定値を見ると、マンセル記号に見られるように未媒染布はすべて紫を基調として赤味、青味(毛の Cr 媒染布を除く)に染着された。これは Queen of the Night の生花の花弁色に非常に近い、明度は全体に高くはないが、毛の Cr 媒染布が黄色系に着色したので測定値は各試料の中で高い値を示した。彩度は毛が低く、(未媒染)アクリルはくすみが少ない。

主波長はA~F試料が青緑~青紫の範囲にあって、毛の Cr 媒染が黄色系であった。レーヨン、アクリル、毛は508~563nmの補色主波長で、色相は赤紫~青紫であり、アクリルは、とくに濃い、ややくすんだピンク系であった。

まとめ

1. 新鮮なチューリップ花卉100g (品種 Queen of the Night) からは、主としてデルフィニジン(アントシアニン)の配糖体を含む色素が約0.5g得られた。

2. 得られた色素は各種繊維へはほぼ花弁色と同じ赤紫~青紫系の色相に染着され、中でも天然繊維への染色性が良好であった。アセテート、ポリエステル、アクリルなどの合成繊維は染着されなかったが、特異な例としてアクリルは染浴が塩酸酸性で pH 3.0、染色温度80~100°C、染色時間は60分で濃いピンク系に染色され

た。

3. 染色された試布は媒染しても色相は大幅に変らず赤紫~青紫であった。とくに目立った変化はレーヨンが Cu, Fe 媒染で未媒染の赤紫は青色に変わった。

4. 最も濃色に染着したレーヨン、ビニロン、毛と、ローズ色に染まったアクリルについて、未媒染布、媒染布の染色堅ろう度試験を行った。未媒染布は汗、洗たく試験で変退色が著しく、耐光堅ろう度は1級以下であった。しかし、媒染を行うと、レーヨン試布の場合 Fe 媒染では汗、洗たく堅ろう度が増し、Cu 媒染では耐光堅ろう度が向上した。

5. 各種繊維への染着色相は、色素を採取する前の生花卉の色に類似する濃赤紫色~濃青紫で、例外としてアクリルが明るいローズ系に染まり、毛は黄土色で Cr 媒染で黄味が増した。

6. 精製した色素粉末チュリパニンを、繊維の染色に用いる以外の利用について検討中である。

謝辞

本研究の実施にあたり、実験材料の入手には富山県花卉球根農協の樋掛部長に甚大なご配慮をいただき、色素精製にご親切なご指導と研究にご助言をいただきました東京学芸大学武田幸作博士に深く感謝致します。併せて実験に多大な協力を下さった吉田未知氏に深謝します。

参考文献

- 1) 山口功ら: 東京家政大学生生活科学研究報告, 第10集(1987) p 43~45
- 2) Shibata, M.: Bot. Meg. Tokyo 69, 462 (1956)
- 3) Shiabta, M., N.Ishikura: Jap. Journal Bot., 17, (2) 230 (1960)
- 4) 安田齋: 花色の生理・生化学, 内田老鶴圃(1980)
- 5) 林孝三: 植物色素, 養賢堂(1980)

古代裂地より抽出した色素の鑑別

赤外分光光度計による染料色素の鑑別について

山本 良子

はじめに

前報¹⁾で述べたように古代裂地の繊維の鑑別にあたって染織裂地については、その染色技法ならびに染料の同定が問題となる。

しかしこれらの裂地の多くは量的にはごくわずかしかなく、またなるべく傷つけたり分解してしまうことが、はばかれるためなかなか分析が困難である。

適確な鑑別には、ごく少量といっても最少限1回の試験に供される資料の大きさは、0.5×0.5cmを必要とし、各種の確認には更に多くの染織裂を必要とするといわれている。そこでできるだけ少量で分析可能な方法でしかも簡便敏速に実施できる方法を見出すべく検討を試みるものである。

古代裂地の多くは天然植物および動植物より得られる色素を用いて染色されている。

古代裂地に於ける植物染料の化学的同定法については、林氏²⁾らの研究になる方法が古くから行われており、このほか近年は蛍光×線による染料色素の鑑別³⁾や、ペーパークロマトグラフ法⁴⁾による方法などの研究がある。

本研究では、これらの方法を応用し、特に赤外分光光度計を用いて染料色素の判定を有効におこなえるよう追究し、各種染料の吸収特性を明らかにできれば、試料がごく微量であっても分析が可能であると考えられる。

古代裂地の染色品は、長年月の経年変化で保存の良いものは別として、繊維自身の劣化は勿論でぼろぼろにくずれてしまうものでも、尚鮮

やかな色調を保っているもの、また逆に繊維自身の劣化はそれほど進んでいない状態であっても褪色変化が著しく元の色調を失ってしまっていてまったく判断を誤まるものがあったりする。

また天然の植物染料では、濃い色相を得るには、何回も繰返し染着をさせたり、用いる媒染剤の違いにより色相の変化が得られるので各種の媒染剤が用いられている。その上、単一植物による染着も少く2種以上の植物を用いて染着されている場合もある。

従ってこれらの染織品からの染料の抽出は、きわめてむずかしく、各試料により抽出の方法も異なるものである。

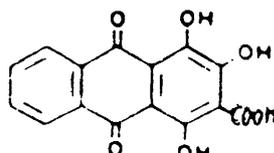
しかし前報で用いた試料は、いずれも紐類で単一染色品であったので、エタノールでの抽出が可能であったので、これによって得た抽出液で実験を行い検討したので、本実験も同様の方法で処理した抽出液の濃度の影響と、試料の多くが赤色系の色調であったので、赤色系染料として古代裂の多くに活用されている「あかね」を試料とし、同時にあかねの種類による判別が可能かどうかを検討したいと考えて研究を行った。

試料および実験方法

試料：あかね（日本あかね・西洋あかね）

試料に用いたあかねについて、文献に示めされる色素成分の性質

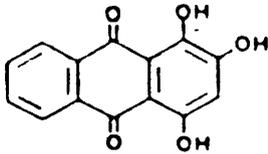
- ・あかね（茜）*Rubia Akane Nakai*
(アカネ科)



Pseudopurpurin

藍とともに古くから用いられた植物で、根の煎汁が染色に用いられる。煎汁だけでは黄橙色に染まる。灰汁が媒染すると赤色を呈する。色素はプソイドプルプリンの配糖体である。染色裂からの色素の抽出は熱湯が適当であるといわれている。抽出液は稀酸で加水分解をすると、プソイドプルプリンが遊離して、ベンゾールで黄色に転溶し、更に重曹水では、桃紅色に転溶する。

- 西洋あかね *Rubia tinctorum* Linn.
(アカネ科)



Alizalin

わが国では自産品がないので、古代裂地では渡来品の染色物にみられる。

染色には根が用いられる。

色素はアリザリンおよびその配糖体である。

このほかプソイドプルプリン、プルプリンなども共存する。

アリザリンは水には殆んど不溶で、アルカリ液で青紫色にとける。アルコール、エーテル、ベンゾール、二硫化炭素などにもよく溶ける。

裂地のアルコール抽出液では紫色、重曹水では赤紫色、炭酸ソーダでは橙色を呈する。

試料に用いたあかねは、日本茜と称されるものおよび西洋茜であるが、本実験の結果からはインド茜とみられるので更に検討中である。

色素の抽出は、あかね a (日本茜) とあかね b (西洋茜) の乾燥した根を粉碎して、前報と同様に99.5%のエチルアルコール (C₂H₅OH) 溶液に24時間以上浸漬して溶解し、0.1%、0.01%の抽出液を作り精製濾過して試料液とした。

測定方法

1) 試料液の分光反射率曲線の測定は、日立323型 自記分光光度計により可視域の測定をした。

試料 a の0.1%、0.01%とも、抽出液の色相は、そのまま測定が可能であったが、試料 b の抽出液の色相は濃く、そのままでは測定は不可能であると判断されたので、それぞれ抽出液を、5倍、4倍に希釈して測定をした。

2) 1)の分光反射率の測定後、試料液を蒸発乾固させ、一部をペーパークロマトグラフの測定用の試料とすることにした。

3) 更に一部で、本実験の目的である赤外線吸収スペクトル (以下 I.R スペクトルという) を日立赤外分光光度計215型を用い、前回と同様にペースト法で、I. Rスペクトルの測定をおこなった。

4) また3)とは別に、a、b試料の微粉末1mgをKBr100mgで錠剤法によって、I. Rスペクトルの測定をし、比較提示することにした。

結 果

1. 抽出液の可視部の吸収スペクトルは、図1、図2に示めされる通りの結果が得られた。

即ち試料 a のあかねは、410nm、試料 b のあかねは、385nmに最大吸収を示した。

2. I. R スペクトルの測定結果

I. Rスペクトルは、ペースト法による場合の図3-1、図3-2および図4-1、図4-2の結果からみられるように抽出液の濃度の濃い場合には、蒸発乾固して得られる試料が十分あるので、ペースト法による試料作製は容易にできるが、濃度の薄い場合には極めて微量の試料しか精製できないため、試料の作製がきわめてむずかしくなり、少量では吸収のピークが非常に不明瞭となることが、図3-2および図4-

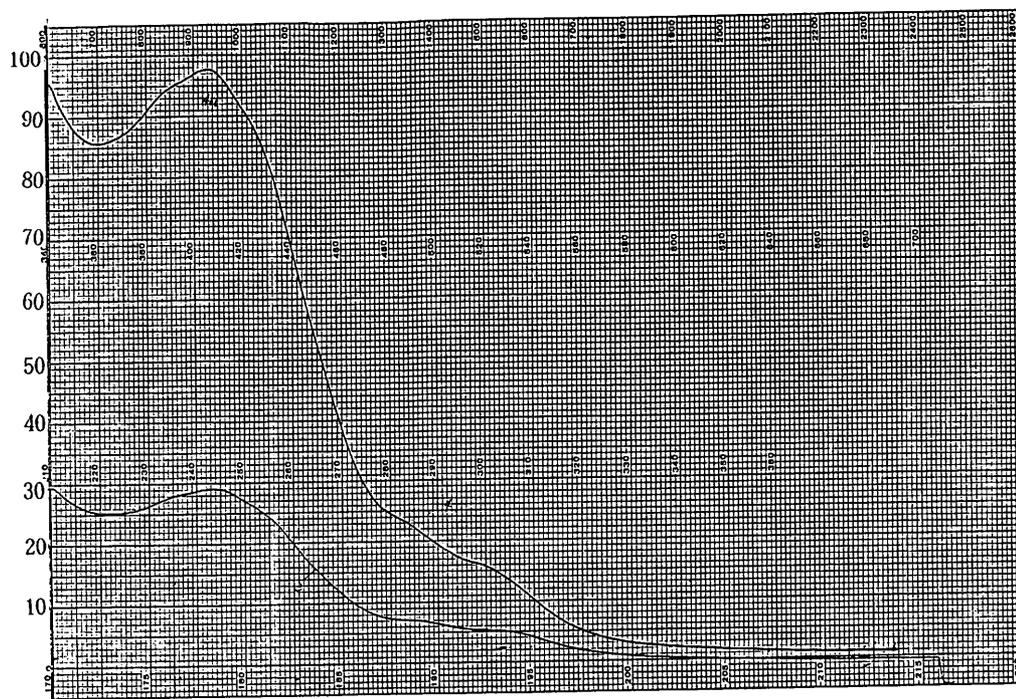


図1. (a) 日本あかねのエタノール抽出液の吸収スペクトル

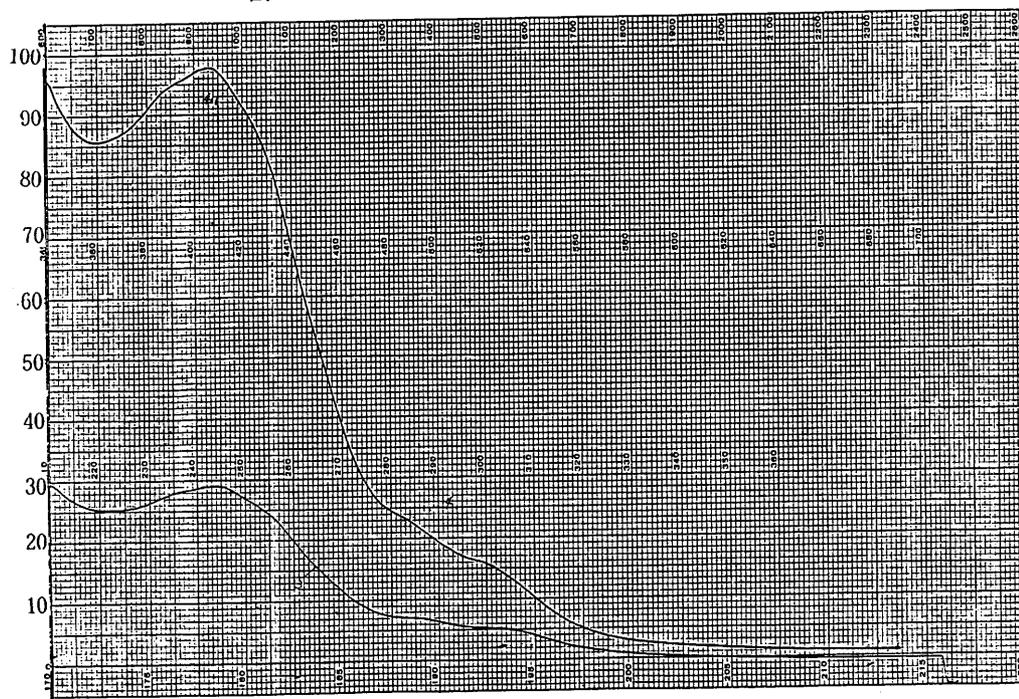


図2. (b) 西洋あかねのエタノール抽出液の吸収スペクトル

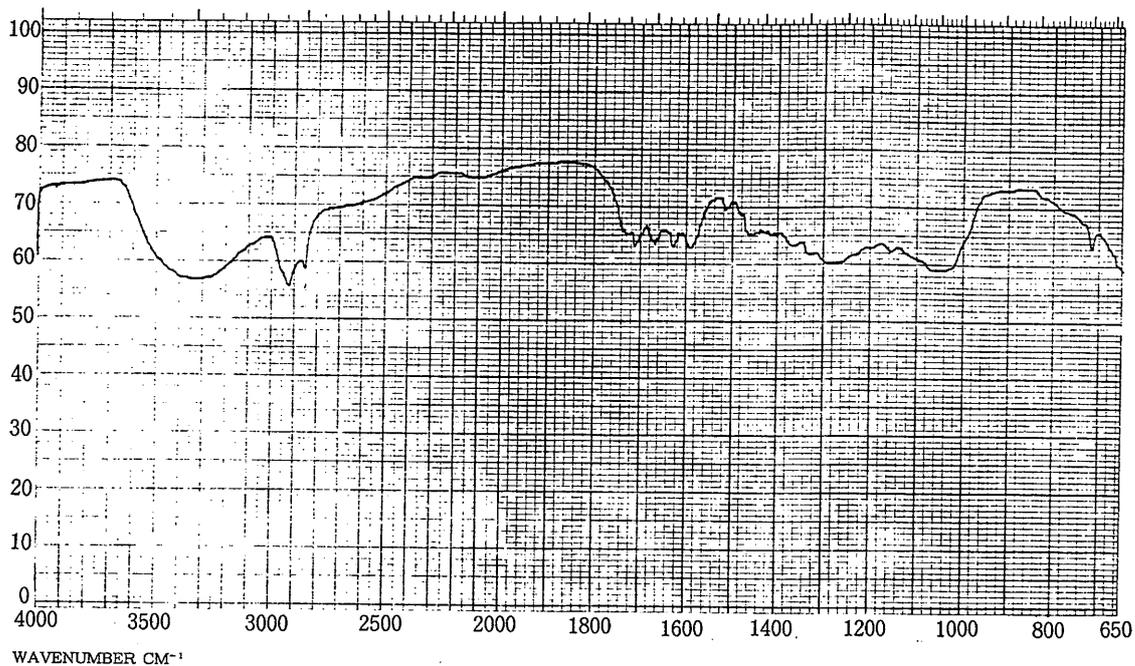


図3-1. (a) 0.1%抽出液の I. R スペクトル

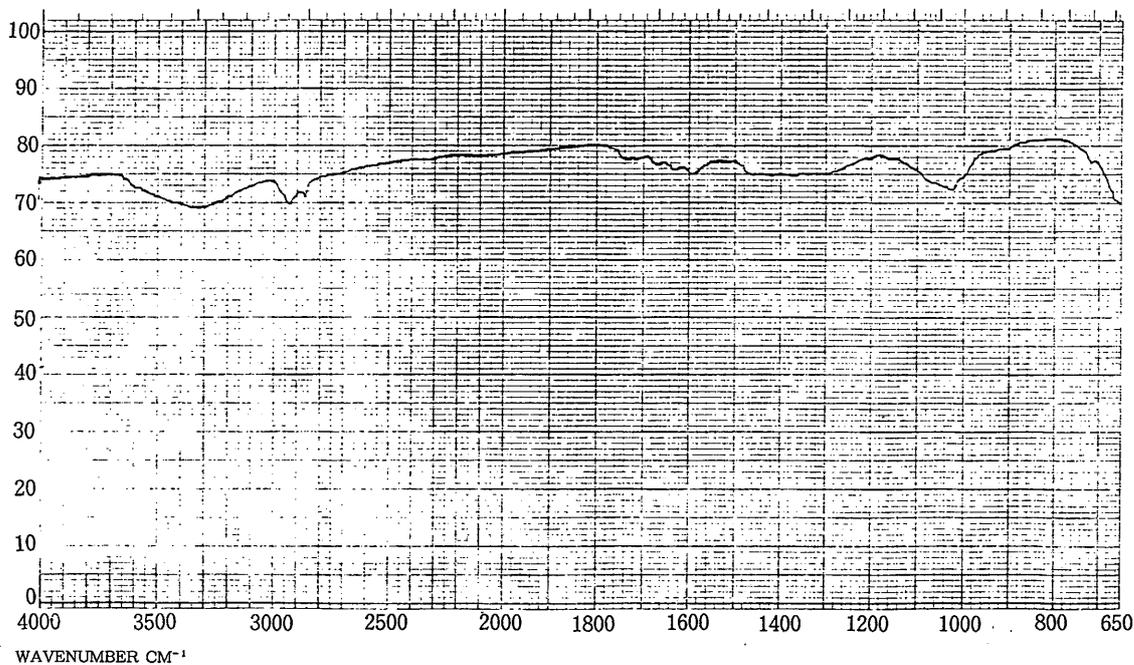


図3-2. (a) 0.01%抽出液の I. R スペクトル

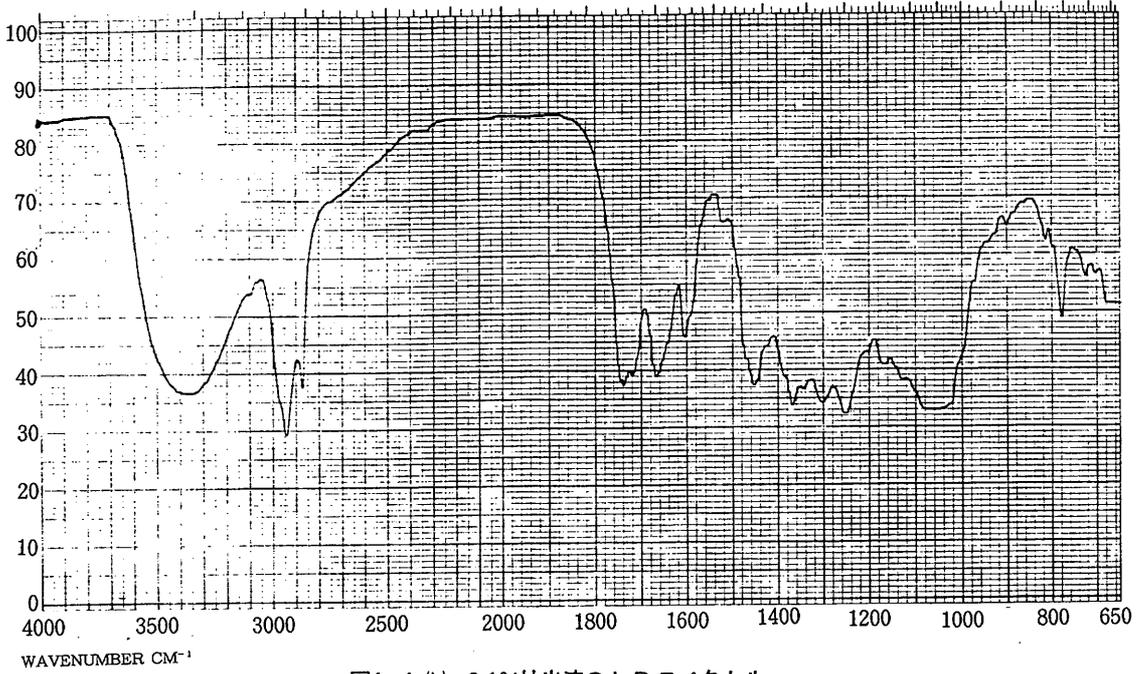


図4-1. (b) 0.1%抽出液の I. R スペクトル

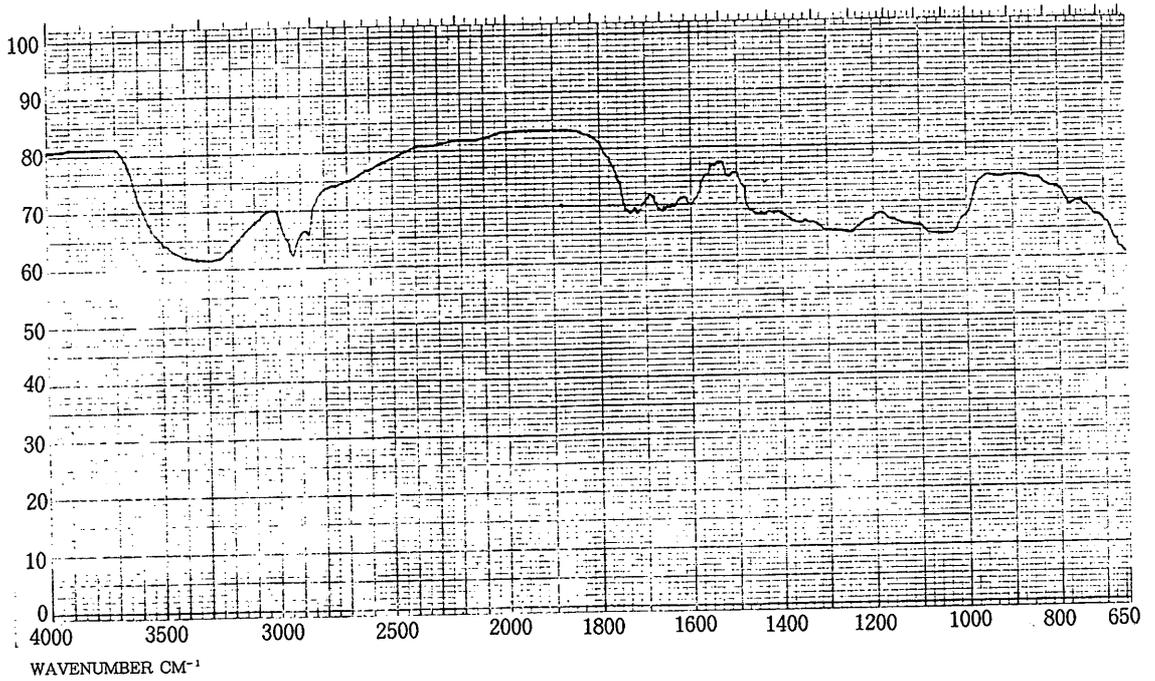


図4-2. (b) 0.01%抽出液の I. R スペクトル

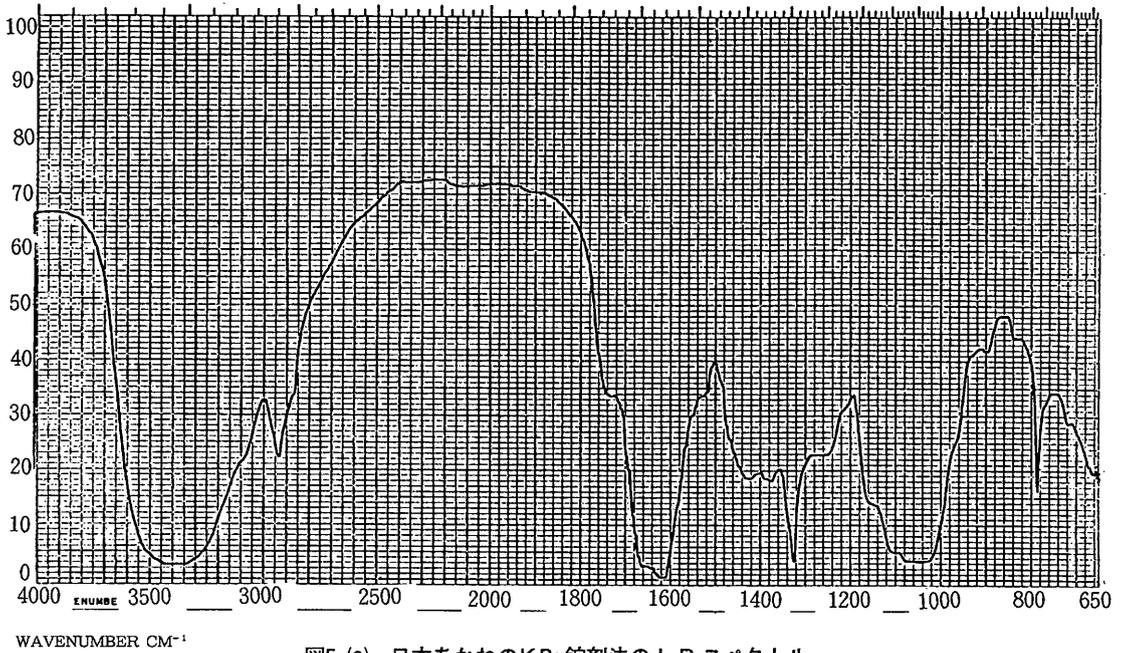


図5. (a) 日本あかねのKBr錠剤法のI. R スペクトル

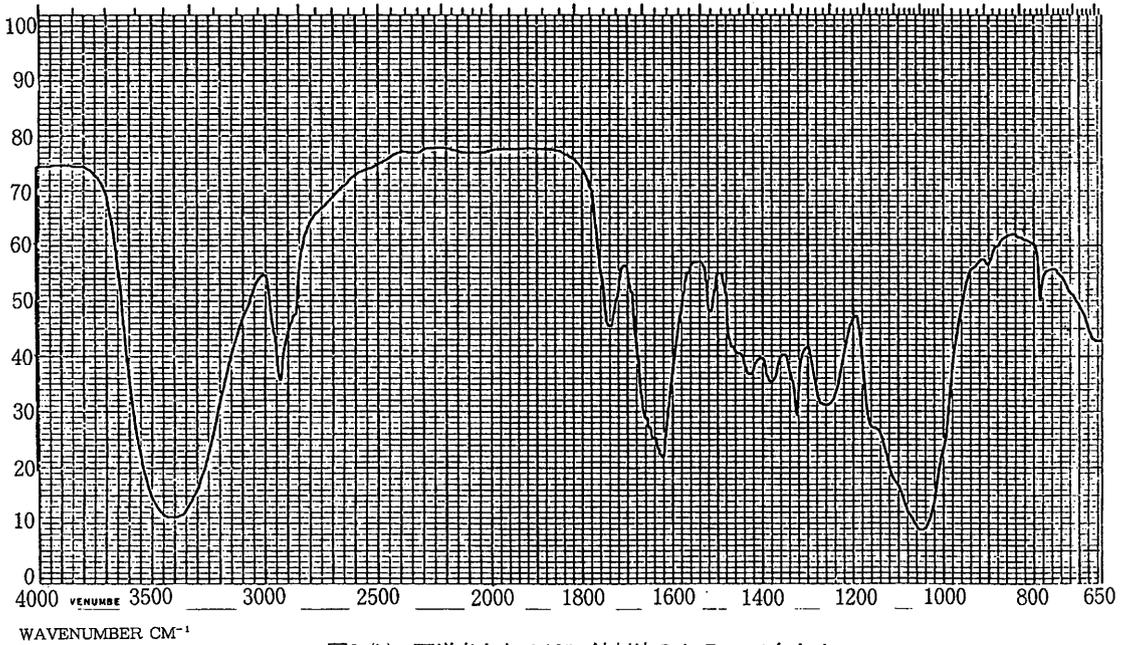


図6. (b) 西洋あかねのKBr錠剤法のI. R スペクトル

2から明らかである。

以上の結果からもわかるように最少限0.1%の抽出液位の濃度が必要であり、蒸発乾固する場合の操作には十分に留意して操作をする必要がある。

次に図5、および図6に示すとおり、KBr錠剤法によるI. Rスペクトルは、試料aの日本あかね、bの西洋あかねとも、錠剤作製に必要な試料の量は、微粉末状にしてわずかに1mgであって試料作製法の常法によってKBrとの混合ができ、吸収ピークも明瞭に得られており判定が容易である。

このことから微量の試料での情報を得るには十分であると考えられる。試料作製時の試料の乾燥を十分におこない、水分の吸収をできるだけ排除するようにすることが大切である。

試料aの日本あかね、およびbの西洋あかねのKBr錠剤法、ペースト法による主な吸収帯は、 3400cm^{-1} 、 2900cm^{-1} 付近の吸収には、多少のずれがある。 1740cm^{-1} の吸収は各方法ともにみられるが、bのペースト法では 1710cm^{-1} 付近となっている。

1600cm^{-1} 付近は、 1620cm^{-1} から 1670cm^{-1} の範囲で、 1520cm^{-1} の吸収は、bのKBr、ペースト法、aのペースト法ではみられるが、aのKBr法では認められない。

1400cm^{-1} 付近は、各試料によって、 1420cm^{-1} 、 1430cm^{-1} 、 1450cm^{-1} と位置の変動がある。

1380cm^{-1} 付近は、KBr法に、 1370cm^{-1} 付近はペースト法のa、bとも同じである。KBr法では、a、bともに 1330cm^{-1} にシャープな吸収がある。

1100cm^{-1} 付近は、小さなショルダーが各試料間にみられる。

1000cm^{-1} 付近は、aの試料では、KBr法、ペースト法ともに、 $1080\sim 1020\text{cm}^{-1}$ 、 $1070\sim 1040\text{cm}^{-1}$ の間に吸収があり、いずれも明瞭なピークは示されない。

900cm^{-1} の吸収は、各試料ともみられるが、aのペースト法のみ認められない。

720cm^{-1} の吸収は、bのKBr法にのみ認められない。

主な吸収帯は以上の如くで、あかねの主な成分であるプルプリン、アリザリンのI. Rスペクトルと比較すると、いくらか相異があるが、 1740cm^{-1} 付近の吸収、および 1320 、 1160 、 900cm^{-1} にプルプリンと同様の吸収を示していることがわかる。 1400cm^{-1} 付近の吸収は糖類とみられ、本試料の精製が十分でないので、他のエステル化合物の混入も考えられ、試料精製に十分注意をすることが必要である。

あかねの種類による溶出液の色相は、西洋あかねの溶出量は多く、濃い赤に染まる⁷⁾との評価があるように本実験でも、西洋あかねは、濃厚な溶出液が得られ、測定を容易にした。

むすび

本研究の目的として、貴重な試料の分析をごく少量の試料で容易に行える簡便な手法を検討するために、これまでに繊維鑑別に応用してきた赤外線吸収スペクトルを植物染料の鑑別にも役立つよう応用してみたもので、本実験結果からもわかるようにまだ十分なものとはいえないが、ごくわずかな試料での分析に際して、微粉末状に精製できたものを利用すれば、多いに役立つ方法であるとの結果を得ることができた。

なお、染織裂地からの染料の抽出方法や、溶媒の検討は十分に考慮することが必要である。

尚ペーパークロマトグラフの測定については、次回にご報告をすることにします。

終りに本実験中、分光反射率の測定に際し、機器操作のご指導の労をとっていただいたト部教授に、また実験を進めるにあたって種々ご指示を賜りました山口助教授に深く感謝を致します。

文 献

- 1) 山本良子：東京家政大学生生活科学研究所
研究報告 10, 51 (1987)
- 2) 林孝三・猪坂多智子・凉野元：古文化財の
科学 1, 33 (1951)
- 3) 林孝三・凉野元：古文化財の科学・3, 36
(1952)
- 4) 山辺和行・林孝三・凉野元・凉野恭子：古

文化財の科学 9, 22 (1954)

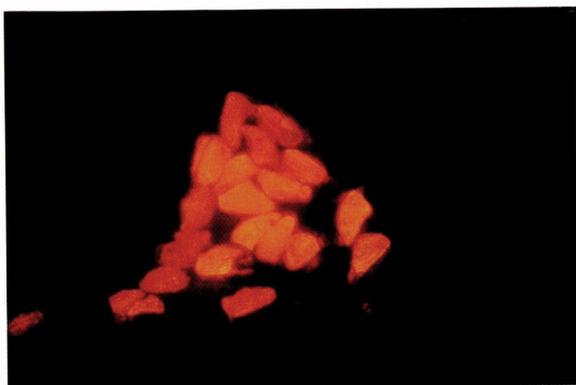
- 5) 和田水：科学 11, 416 (1941)
- 6) 服部静夫著：植物色素，岩波書店版 (1941)
- 7) 柏木希介：家政誌 22, 253 (1971)

なお前報で報告した試料のうち，紙面の都合
で発表のできなかった赤色系染料で染色されて
いた4種の繊維鑑別結果の顕微鏡の検鏡図（側
面および断面）の写真を参考までに示す。

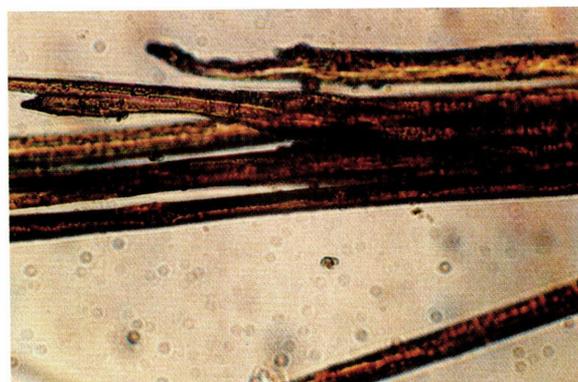
写真1 K1001試料および
顕微鏡検鏡図



K1001試料



断面図 400×

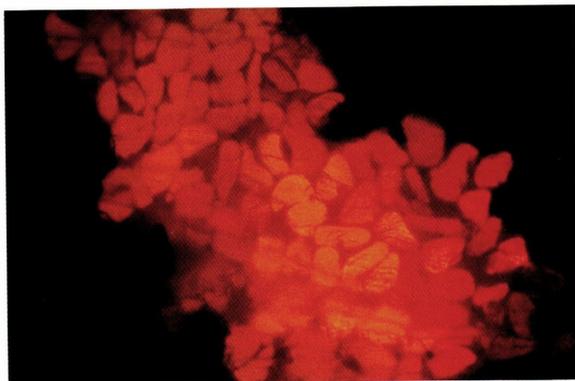


側面図 200×

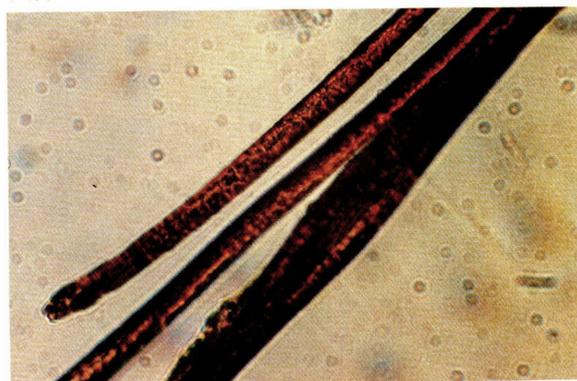
写真2 K1002試料および
顕微鏡検鏡図



K1002試料



断面図 400×

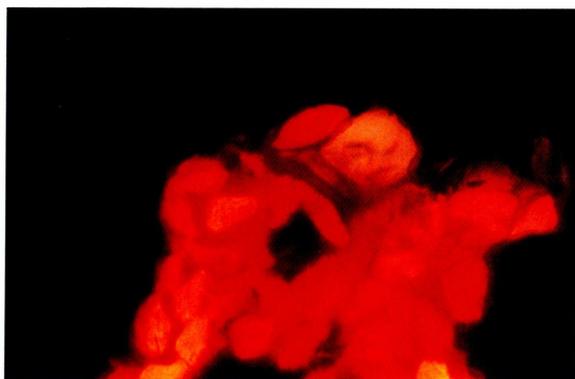


側面図 200×

写真3 K4002試料および
顕微鏡検鏡図



K4002試料



断面図 400×

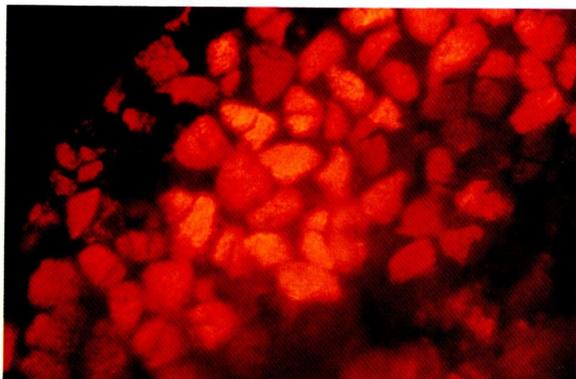


側面図 200×

写真4 K4003試料および
顕微鏡検鏡図



K4003試料



断面図 400×



側面図 200×