

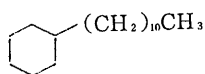
# 天然物中の有効成分の単離とその性質および応用に関する研究

## The Study of Isolations, Characters and Utilizations of the Useful Components in the Natural Products

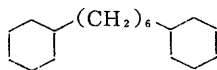
赤池 照子・佐藤 雅, 宇高 京子

ト部 澄子・松山しのぶ, 山口 功

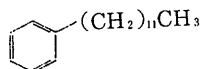
山口のアロエベラ (*Aloe vera* (L.) Burm. f.) の葉肉中の有効成分の単離と化学構造の決定に関するその後の研究により, かなりの化合物の化学構造がGC-MASSスペクトラムにより明らかにされてきた。現在, このようなものがアロエベラゲル中に含まれていたのかという興味が尽きないでいる。その中の幾つかをここに挙げるが, それらは何れもn-ヘキサンまたはアセトンにより抽出されたものである。



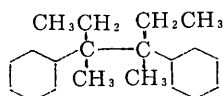
undecylcyclohexane



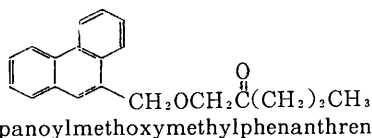
1, 1'-(1, 6-hexanediyl)biscyclohexane



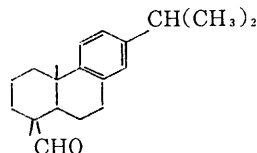
dodecylbenzene



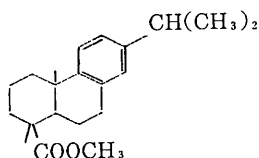
3, 4-dicyclohexyl-3, 4-dimethylhexane



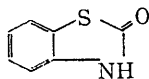
9-propanoylmethoxymethylphenanthrene



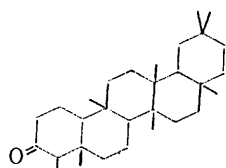
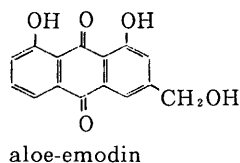
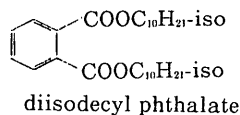
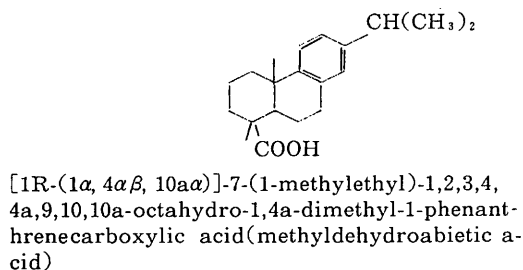
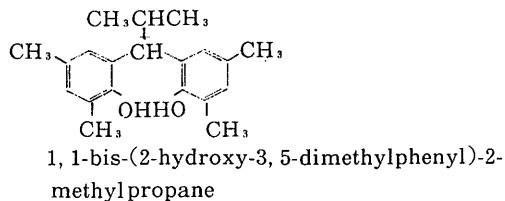
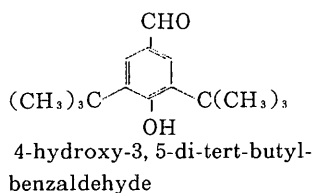
[1R-(1 $\alpha$ , 2 $\alpha\beta$ , 10 $\alpha\alpha$ )]-7-(1-methylethyl)-1,2,3,4,4 $\alpha$ ,9,10,10 $\alpha$ -octahydro-1,4 $\alpha$ -dimethyl-1-phenanthrene-carboxaldehyde(dehydroabietal)



[1R-(1 $\alpha$ , 4 $\alpha\beta$ , 10 $\alpha\alpha$ )]-7-(1-methylethyl)-1,2,3,4,4 $\alpha$ ,9,10,10 $\alpha$ -octahydro-1,4 $\alpha$ -dimethyl-1-phenanthrenecarboxylic acid methyl ester(methyldehydroabietate)



2(3H)-benzothiazolone



D:A-friedooleanan-3-one

上記の化合物についての生理的な作用はアロエエモジン以外まだよく解っていない。また、これらの大部分はアロエベラゲル中では初めて見付けられたものであり、今後の発展が期待できる。

宇高は、昨年と同様に、発芽大豆の経時の変化にともなう大豆貯蔵タンパク質の変化を取り上げ、その中で、特に顆粒内タンパク質を基質とするプロテアーゼの性質およびプロテアーゼとタンパク顆粒 (protein bodies) との関係に重点を置いて研究を行った。すなわち、発芽 3～4 日目および発芽 8 日目に 11-S タンパク質 (glycinin) と 7 S-タンパク質 ( $\alpha$ -および  $\beta$ -conglycinin) の分解様式が異なることが前報で明らかにされたので、これらのタンパク質分解に関与する酵素系の分離を試みた。基質はグリシニンとトリプシンインヒビター (kunitz型) を、また酵素反応には酢酸緩衝液 (pH 5.0) を用いた。完熟大豆および発芽各時期の全可溶性画分 (WSF) を試料とし、そのタンパク顆粒中のタンパク分解酵素活性の経時の変化を求めた。グリシニンを基質とし、WSF を酵素活性は発芽 1 日目から急激に増大し、発芽 2 日目で最大になり、以後ほぼ横這いであった。しかし、タンパク顆粒中の酵素活性については、発芽 1 日目はほとんど活性が無く、2 日目から徐々に活性が現れ、4 日目から 6 日目の間に最大に達する。このようにタンパク顆粒中の酵素活性と WSF の活性の発現には約 1 日ほどのずれが生じていた。一方、トリプシンインヒビターを基質とした WSF の酵素活性の変化はグリシニンを基質とした場合と類似していた。しかし、大豆完熟時の酵素活性は極めて弱く、多くても比活性で 2 単位以下であった。

赤池・佐藤らと土部・松山らの研究は本誌に掲載してあるので、ここでは述べない。

上記で紹介した各研究者はそれぞれ異なる試料を取り扱ってはいるが、目的とするところは皆同じである。すなわち、それらの試料に何か有用な成分が含まれていないかどうか、また試料に含まれている成分の中で、利用方法を工夫することによって、何か新しい用途がひらけないかどうかということなのである。いずれも今後の発展が期待される。

(山口記)

# フラボノイド系色素の単離とその性質 および応用に関する研究

関する学術文献は、全く検索出来なかったので  
研究は独自の方法で進めた。

ト部 澄子, 松山しのぶ

## 実験方法

### 緒 言

フラボノイド系色素には、アントシアニン、フラボンやカルコンなどが存在することが知られている。このうちアントシアニン系の色素をもつチューリップ花卉色素の染色性をしらべた結果を報告する。

チューリップ球根の生産地である富山県砺波地方では、球根生産のために開花後廃棄する花卉の有効利用として“チューリップ染め”と称して花卉を染色に利用できることを報じていた。そこで、我々は含有色素量が多い濃赤紫色のチューリップ花卉を選んで、生花卉、乾燥花卉、色素の単離精製で得られる色素粉末のそれぞれの、各種繊維に対する染色性と染色色相を比較した。研究結果のうち生花卉、乾燥花卉の染色性についてはすでに報告した<sup>1)</sup>。本報告は花卉から得られる色素粉末を染料として取扱い、各種繊維への染色性と、発色色相の相違、染色堅ろう度について考察した。花卉色素の染色性に

### 1. 試布

表1に各種繊維への染色性確認のために用いた多織交織布の組成を、表2に染色性が良好と見られた繊維の組成を示した。

### 2. 花卉色素

チューリップ（品種：Queen of the Night）濃赤紫色、1990年5月富山県砺波地方で開花後2日目に摘花し、直ちに冷凍し、凍結乾燥機（真空凍結乾燥機OFD-2FS型）-40℃で乾燥、粉碎機（サンプルミルSK-M10型）で粉碎し、冷蔵庫内に保管、順次実験に供した。

### 3. 実験方法

3-1 Tulipnin（色素配糖体）の単離精製  
Tulipnin（配糖体）精製の概要は次の通りである。

乾燥花卉粉末

↓

色素抽出(抽出液\*…酢酸(5):メタノール(45)  
:水(50))

表1 試布 (1)

たて糸・よこ糸 の別	原 糸	組 織	番 手 (tex)	密 度	質 量 (g/m <sup>2</sup> )
たて糸	綿 糸	2/2	15×2	50本/ ストライプ	200
	ナイロンフィラメント糸		12×2		
	ビニロン紡績糸		15×2		
	アセテートフィラメント糸		13×2		
	そ 毛 糸	あ や 織	17×2		
	レーヨンフィラメント糸		13×2		
	アクリル紡績糸		15×2		
	生 糸		2.3×6×2		
よこ糸	ポリエステル紡績糸		15×2	19本/cm	
	ポリエステル紡績糸		15×2		

表 2 試布 (2)

繊維の種類	原 糸	組 成	番 手 (tex)		密度 本／5 cm		質 量 (g/m <sup>2</sup> )
			たて糸	よこ糸	たて糸	よこ糸	
毛 (モスリン)	そ 毛 糸	平 織	1 9	1 5	1 4 2	1 3 6	1 0 2
絹 (14目付相当)	生 糸		2. 3×3	2. 3×4	2 6 4	1 9 0	6 0
レ ョ ン	レーヨンフィラメント糸 (ブ ラ イ ト)		1 3	1 3	1 7 5	1 0 9	7 5
ナ イ ロ ン	ナイロンフィラメント糸		7. 8	7. 8	2 1 4	1 5 0	7 0
ビ ニ ロ ン	ビニロン紡績糸		2 0	2 0	1 4 8	1 3 8	1 2 5
ア ク リ ル	アクリル紡績糸		1 6	1 6	1 4 9	1 3 9	9 5

↓  
 濾液を濃縮乾固 (ロータリーエバポレータ)  
 ↓  
 少量の酢酸混合液で溶解  
 ↓  
 セファデックス L H-20 カラム流下  
 ↓  
 アントシアニン分画を採取  
 ↓  
 蒸発乾固  
 ↓  
 少量の水で溶解し、水と同量の 7% HCl エタノールを加える。  
 ↓  
 針状結晶析出  
 ↓  
 濾過採取

\* この溶液を文中では、酢酸混合液と略称記述する。

花卉の乾燥粉末を、水：酢酸：メタノール (50：5：45) の混合液で色素を抽出し、エバポレータで真空乾固後少量の混合液で溶解して、セファデックス L H-20 カラムに流下させ、濃赤色分画を採取する。これをエバポレータで濃縮乾固し、少量の蒸留水とこれと同量の 7% エタノール塩酸を加え冷蔵庫内に静置すると濃赤褐色の針状結晶が得られこれをろ集した。この結晶は 1956 年柴田らによってチュリパニン-3-

ルチノシドと名付けられているが、今回は柴田の方法に若干の改良を加えた。

精製した色素は、ペーパークロマトグラフィにより、展開溶媒 (80% 酢酸(5)：36% 塩酸(1)：水(4)) で純度を調べ、Rf 値を確認、結合糖はグルコース、ラムノース、過酸化水素分解産物はルチノースであることを確認した。色素構造を図 1 に示した。

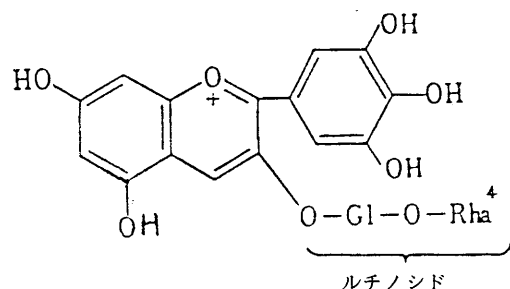


図 1. Tulipanin の構造

3-2 Delphinidin (アグリコン) の単離精製  
 Delphinidin (アグリコン) の精製の概要は次の通りである。

チュリパニン粉末を 20% HCl に溶解 (0.1 g / 8ml) 2～5 分 Boil

↓  
 冷 却

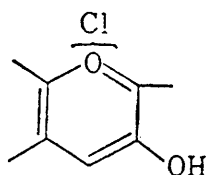
↓  
 冷蔵庫内に静置

↓  
結晶析出

↓  
濾過採取

チュリパニン色素の適量を20%HClに溶解し、2～5分Boilすると加水分解される。そのまま冷蔵庫内に静置し沈殿した黒褐色色素をろ集した。

精製した色素は、ペーパークロマトグラフィにより展開溶媒（酢酸(30)：塩酸(3)：水(10)）で純度を調べ、Delphinidin単一のスポットを得て確認した。色素構造は図2の通りである。



アントシアニジンの塩酸塩の表示

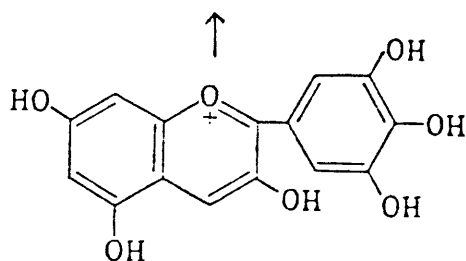


図2. Delphinidin の構造

### 3-3 染色方法

#### (1) 染色方法 I（予備試験）

##### 1) 染色

- 試布：多織交織布
- 花色素の状態：Tulipanin, Delphinidin  
5 % (o.w.f.)
- 染浴のpH：2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0  
(それぞれ±0.1)
- 染浴調整の酸：酒石酸, 塩酸, 硫酸, 酢酸, クエン酸
- 染色温度 (°C)：室温 (25～30), 40, 50, 80, 100
- 染色時間 (分)：20, 40, 60, 120
- 浴比：30 : 1

上記の条件でそれぞれ染色し、染色性（色相）良好な繊維を抽出し、その単一繊維を同じ条件で染めた。

##### 2) 媒染

- 1 % 酢酸銅, 重クロム酸カリ, 木酢酸鉄
  - 浴比：100 : 1
  - 処理時間：30分
  - 媒染温度：26 ± 2 °C（室温）
- 処理後十分水洗, 乾燥した。

#### (2) 染色方法 II

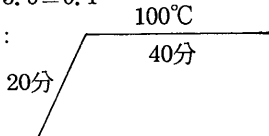
1) 予備試験によって Tulipanin の染着が良好であることが判った繊維布への染色条件を表3に示した。

表3 Tulipanin の染色条件

試 布	レーヨン	毛	アクリル
チュリパニン使用濃度	5 % (o.w.f.)	5 % (o.w.f.)	5 % (o.w.f.)
染浴調整の酸	3 % H C I	3 % H C I	3 % H C I
浴 比	2 0 : 1	2 0 : 1	2 0 : 1
染 色 時 間	4 0 分	4 0 分	4 0 分
染 色 温 度	8 0 °C	1 0 0 °C	1 0 0 °C
染 浴 pH	3. 0 ± 0. 1	3. 0 ± 0. 1	3. 0 ± 0. 1
媒 染 剤	1 % 木酢酸鉄		
媒 染 時 間	3 0 分		
染 色 回 数	1	1	1
媒 染 回 数	1		

2) Delphinidin の染色が良好であった繊維布の染色条件は次の通りである。

- 試布：毛，アクリル
- 色素：5% (o.w.f.) (アグリコン溶液濃度…0.3mol)
- 染浴pH調整の酸：3% HCl
- 浴比：50：1
- 染浴pH：3.0±0.1
- 染色条件：



媒染は，Tulipanin，Delphinidin とともに染色方法Ⅰの場合と同様に行った。

### 3-4 染色試布の試験項目

(1) 測色…X.Y.Z., x y, マンセル記号 (H·V/C) を測定，(SM-カラーコンピュータSM-4型使用)，染布の分光反射率曲線 (日立自記分光光度計323型使用)

(2) 染色堅ろう度試験…JIS-L-0842-’88，カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験，JIS-L-0844-’88，洗濯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

## 結果と考察

### 1. 単離精製色素の性能

(1) 精製した Tulipanin の定性について，0.01%メタノールHClによる溶液の  $\lambda_{\max}$  が 546nm<sup>2)</sup>であることを確かめ (図3)，糖の定性はn-ブタノール：酢酸：水 (4：1：2) の展開溶媒により，ペーパークロマトグラフで確認<sup>3)</sup>した。図3に0.01%メタノールHCl溶液による吸光度曲線を示した。

(2) 精製した Delphinidin の構造を図2に示したが，これは色素の抽出，精製を塩酸性のもとで行なったため，図のようにオキソニウム酸素にClが軽く結合した塩酸塩の形が考えられている<sup>3)</sup>。

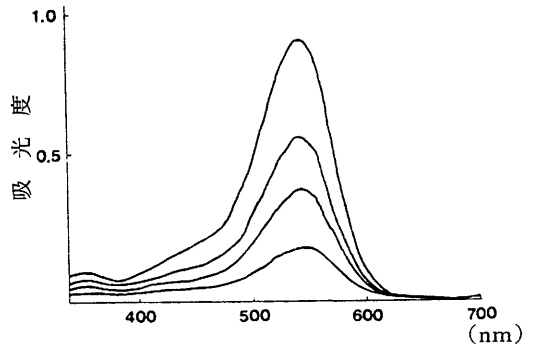


図3. Tulipanin 溶液の吸光度曲線

(3) Tulipanin 色素の純品を1%メタノールHCl溶液 ( $\lambda_{\max}$  545nm) で検量線を作成し，5枚の生花卉中の色素を同じ溶媒で完全に抽出し，吸光度を検量線に照合して花卉中の色素含有率をしらべた結果，0.32%であった。

今回の精製では乾燥花卉10g (生花12~15本) から Tulipanin 粉末0.32gが得られ，Delphinidin (アグリコン) は，配糖体 Tulipanin 重量の $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ が得られた。

### 2. 染色性

中色以上に染色可能 (肉眼判定) であった染布の繊維の種類と色相および染色堅ろう度試験結果を表4，表5 (比較のために，生花卉，乾燥花卉で染めた試布の場合も併記した) に，また Tulipanin および Delphinidin 染布の反射率曲線を図4，図5に示した。

(1) 既に報告した<sup>1)</sup>実験結果も併せて，生花卉，乾燥花卉，Tulipanin，Delphinidin の四態の色素形態で染めた染布に，特徴ある結果が見られた。生花卉花汁，乾燥花卉液による染色の場合は，絹繊維が染色良好で媒染によって緑色系に発色した。特に酢酸銅による場合は，葉の色に近い緑色で，古くから植物染料による染色で緑色は黄色染料と青色染料の混合で得ていたが，アントシアニンを含む花卉を使用すると緑色が直接得られることが判った<sup>1)</sup>。これは，花卉成分中に共存する黄色成分フラボノール<sup>5)</sup>が関係するものでこのメカニズムについては後日詳しく実験結果を報告する予定である。

表4 染布の染色色相

色素の状態	染色された繊維	媒染剤	マンセル記号	色相名	主波長 (nm)
生 花 弁	絹	未媒染	3.10RP・3.98/5.62	ぶどう色	510 (補)
		Cu	8.51GY・3.67/2.96	黄 緑	555
		Cr	3.81Y・5.29/3.31	黄	576.6
		Fe	7.95B・4.05/1.33	青 緑	485
乾 燥 花 弁	絹	未媒染	3.14RP・3.72/5.90	赤 紫	510 (補)
		Cu	8.83GY・3.40/3.06	黄 緑	554
		Cr	4.45・Y5.26/3.16	黄 緑	576
		Fe	0.04PB・3.76/1.67	青 緑	484
チュリパニン (配糖体)	毛	未媒染	8.98P・2.88/1.82	紫 茶	553 (補)
	アクリル (中色) レーヨン, ビニロン(淡色)		3.40RP・4.07/8.53	淡 赤 紫	508 (補)
デルフィニジン (アグリコン)	毛	未媒染	2.79YR・3.2/3.02	濃こげ茶	590
	アクリル } 高温で染着 ナイロン } (濃色) ビニロン } 40~100℃で 絹 } 染着 (中色)		3.58R・2.57/7.85	鮮明な濃えんじ	493 (補)

表5 染布の染色堅ろう度試験結果

色素の状態	染色された繊維	媒染剤	アルカリ汗液			酸性汗液			洗 濯			耐光
			変	第1	第2	変	第1	第2	変	第1	第2	
生 花 弁	絹	未媒染	1	4	3	1	3-4	2-3	1	4-5	4-5	1
		Cu	2-3	3-4	3-4	2	4	4	4	4-5	4-5	3-4
		Cr	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	3
		Fe	3-4	4	4-5	4	4-5	4-5	2	5	5	1
乾燥花卉	絹	未媒染	1	4	3	1	4-5	2-3	1	4-5	4-5	1
		Cu	3	3	3	2	3-4	4	4	4-5	4-5	3-4
		Cr	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	5	3
		Fe	4	4	4	4	4	4-5	3-4	4-5	4-5	1
チュリパニン (配糖体)	毛	未媒染	4-5	3-4	3	4-5	4	3	3-4	4-5	4-5	1
	アクリル (中色) レーヨン, ビニロン(淡色)		4	4	3-5	4-5	4	4	4-5	5	4-5	1
デルフィニジン (アグリコン)	毛	未媒染	4	3	4	4	3	4-5	4-5	4-5	4	4
	アクリル } 高温で染着 ナイロン } (濃色)		4-5	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	5	5	2
	ビニロン } 40~100℃で 絹 } 染着 (中色)											

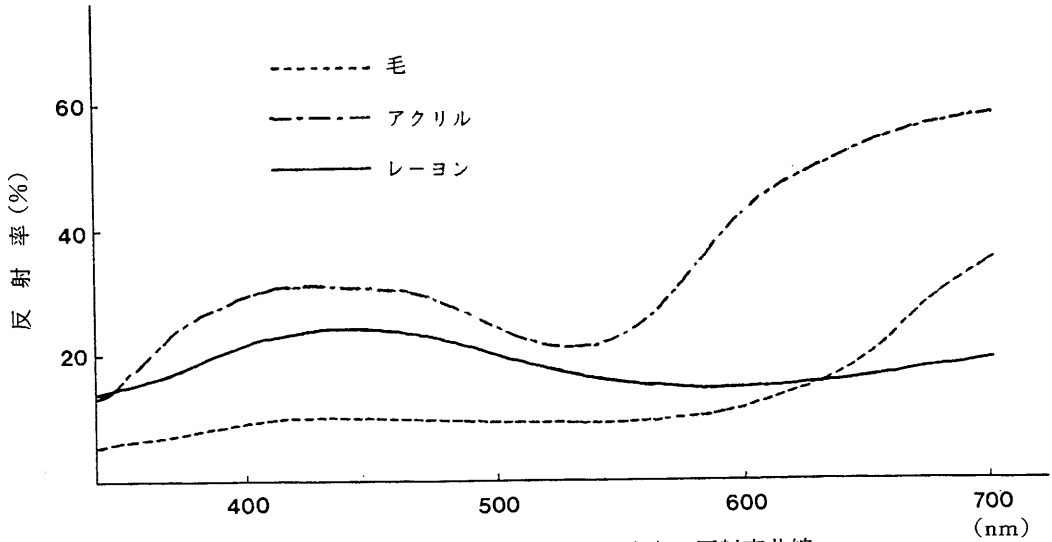


図4. Tulipalin による染布の反射率曲線

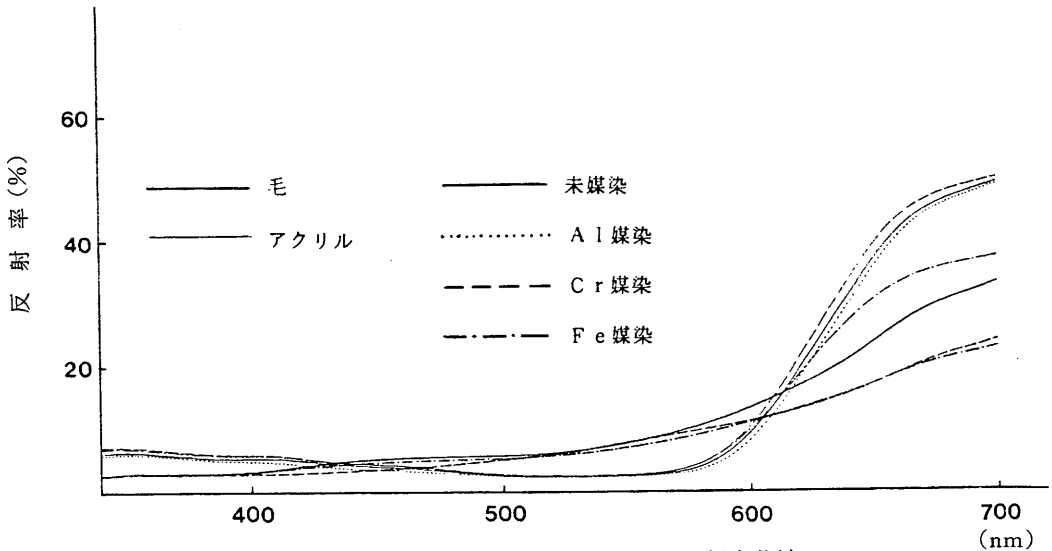


図5. Delphinidin による染布の反射率曲線

アントシアニンの金属塩との結合(媒染)機構については、Bayer ら(1960)は一般にアントシアニジンのB環の-3と-4位の水酸基に金属が結合するものと説明し<sup>3)</sup>、片山<sup>4)</sup>らによっても解説がなされている。

乾燥花卉液による染色効果は、殆ど生花卉の場合と変らなかったが、色素を単離精製した Tulipalin と Delphinidin の各種繊維への染色性は特異のものがあつた。

(2) 表4に見られるように Tulipalin の場合は濃色に染着されたものは少なく、毛、絹、ナイロンは80℃で紫味の茶色に発色した。ビニロンは最も花卉の色に近い色に染着されたが、表5に見られるように染色堅ろう度が劣弱であり、レーヨンも同様であつた。

(3) Delphinidin は、多くの繊維を中濃色～濃色に染めた。特にアクリルは濃いえんじ色、毛はこげ茶色で、いずれも染色温度は80～100



℃で染色可能であった。これらは金属塩処理を行っても色相の変化は殆ど見られなかった。

(4) 生花卉汁液、乾燥花卉液の染浴は40～50℃以上に加温すると変色したが、Tulipanin は80～100℃でも安定で、Delphinidin は更に耐熱性が良好で、染色時間は40～60分必要であった。

(5) 染布の反射率曲線を図4、5に示したが、反射率曲線を見ると Tulipanin の場合は、3種の繊維がそれぞれ異った色相であることが判り、Delphinidin による染布は毛、アクリルともに濃色であることが確認できた。

### 3. 染色堅ろう度

(1) 表5に見られるように、Tulipanin 染色布は、生花卉汁液、乾燥花卉液による場合より汗、洗濯に対する染色堅ろう度は向上したが、耐光堅ろう度は極めて不良であった。Delphinidin による染色布は、汗、洗濯堅ろう度ともに良好で、アクリルは耐光堅ろう度は不良であるが、毛の場合は4級であった。

(2) 花卉色素を精製していくと、汗、洗濯の染色堅ろう度は改善された。このことから花卉の組成成分のうち、色素本体以外の成分が堅ろう度に悪い影響をおよぼしていることが考えられた。

(3) 生花卉汁液によって染めた場合は、古くから行われていた草木染めのうち植物体を乾燥せずに染色に利用した状態で、乾燥花卉液による染色は、古代から多くの植物染料を乾燥して使用した染色に近いと考えられ、段階的に花色素構造本体までに精製していくと、消失する成分の存在で繊維がどのように発色色相をかえていくかを知ることが可能である。この点の詳細を検討、つまり組成成分と発色機構を探ることが今後の課題である。

## 要 約

(1) 単離精製した色素の収量と精製に要する時間は次の通りである。

チューリップ1本の重量は5～8.5g前後であり水分率は、89～92%、1%メタノールHClで抽出される Tulipanin 色素は花卉重量の0.32%である。

Tulipanin (配糖体) の精製所要時間は今回30～35時間を要し、色素の採取重量は、乾燥花卉10g→0.31g前後(生花13本前後)で計算量では花卉中の色素はほとんど配糖体として単離できることになる。

Delphinidin (アグリコン) の精製所要時間は13時間前後で、採取重量は Tulipanin 0.31g→平均0.1gである。

(2) チューリップの花弁から精製した色素の繊維に対する染色性は、配糖体による場合、中色以上に染着可能であった繊維は、毛、絹、レーヨン、ビニロン、アクリル(淡色)、アグリコンでは、毛、アクリルが濃色に、ナイロン、ビニロンも中色程度に染着され、それぞれ色相が異なった。

(3) 配糖体、アグリコンの染色条件は、染浴pHは3.0前後が良好で、それ以外の場合は染着色相の彩度が低下した。染色温度は、80～100℃、染色時間は40～60分を必要とした。

(4) 配糖体、アグリコン色素によって染められた染布を、JIS規格によって行った汗、洗濯試験による染色堅ろう度は優良であったが、カーボンアーク灯光に対し極めて劣弱であった。ただし Delphinidin (アグリコン) で染めた毛の染布は4級程度でやや良好であった。なお、媒染効果はまったくみられなかった。

研究を進めるにあたり、貴重な花材料の採集に長年月にわたって変らない尽力、援助を賜った富山県花卉球根農協の樋掛辰己部長、研究のご助言、ご指導いただいた東京学芸大学の武田幸作博士、実験の協力をいただいた吉田未知、細田昌子姉に深く感謝致します。

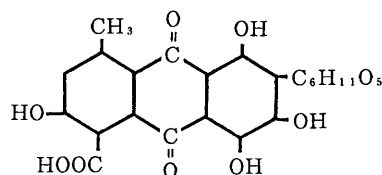
考察文献

- 1) 卜部澄子, 松山しのぶ, 松井正子, 石尾清子 : 東京家政大学研究紀要第32集, (1992), p3~81
- 2) Harborne, J, B : Biochem, J, (1958) 70 p22
- 3) 安田齋 : 花色の生理生化学, 内田老鶴圃新社, (1975) p19, 20, 24, 25, 27~30, 146
- 4) 片山明, 坂田佳子, 山本好和, 梅本弘後 : 第31回染色化学討論会講演要旨集, (1989), p69
- 5) 林孝三編 : 植物色素, 養賢堂, (1988), p287

## 天然顔料の環境別

### 色変化の研究

赤 池 照 子, 佐 藤 雅



## 1 緒 言

前報<sup>1)</sup>に引き続き、我々は天然顔料の環境別色変化の実験を行っている。その結果、供試色素のコチニール、銀朱、鉛丹、べんがら、黄土、緑青、紺、鉛白、胡粉、油煙の10種のうち、最も光の影響を受けたのはコチニールであった。これは、展着剤やその濃度が影響するのではないかと考えてその色素にコチニールを選び、展着剤3種類とその濃度を3段階として素材に添付し、照射促進試験を行って変退色の影響を検討した。

コチニールは、メキシコ原産のうちのサボテンに寄生する貝殻虫の一種である。学名を *Coccus Cacti*, L. といい、主成分はカルミン酸  $C_{22}H_{22}O_{13}$  である。抽出液によって美しい赤紫色に染まることから、古くから染色用として用いられていた。スペイン人によってヨーロッパへ輸出されるようになると需要がのび、日本にも桃山時代から江戸時代にかけて猩々緋と名づけて輸入されている。

顔料としてのコチニールはコチニール・レーキで、これは、コチニールを炭酸ソーダで抽出し、これを明礬で沈澱させ、更にアルミナを加え低温度で乾燥させたものである。今回、供試色素として用いたコチニールは、日本画材専門店で購入した輸入のコチニール顔料である。

## 2 実験方法

### 2.1 供試色素

コチニール ( $C_{22}H_{22}O_{13}$ )

### 2.2 素材

- 1) 杉 (大きさ  $5 \times 5$  厚さ 0.8 センチメートル)
- 2) 雁皮 (大きさ  $5 \times 5$  センチメートル)

### 2.3 展着剤 (市販品・購入先・妻谷膠研究所)

- 1) 鹿膠
- 2) 三千本
- 3) 調合膠

各種の膠は、蒸留水 100ml の中に 10 g の割合で 20 時間浸漬後、湯煎で溶解、ガーゼ 2 枚を重ねて濾過したものを基準の展着剤溶液とした。

濃度別割合は次のとおりである。濃い濃度 = 20 g / 100ml, 普通濃度 (普通日本画で用いる濃度, 上記の基準) = 10 g / 100ml, 薄い濃度 = 5 g / 100ml

### 2.4 顔料の塗布条件

顔料ペーストの製作は、コチニール 3 g に対して展着剤溶液 10ml の割合で磁器皿で解き、日本画用平ばけで杉と雁皮の素材に斑なく塗布 (3 回) した。製作は温度 20℃ の室内で行った。

### 2.5 促進試験法

1) 各試料は、素材に塗布後 2 時間室内に放置し、塗布色料が乾燥安定したものを測色し、その後、カーボンアーク灯光 (スタンダードフェドメータ F A - 2 型・スガ試験機) 照射を行った。

2) 照射時間は、20, 60, 120, 200, 250 時間

3) 測定項目 色変化は、SM カラーコンピュータ 4 型 (スガ試験機) を使用し、三刺激値 (XYZ), 色度座標 (x, y) CIELAB 方式の ΔE, マンセル記号 (H・V/C) を測定した。

## 3 結 果

試料の色変化を $\Delta E$ 値及びマンセル記号で表わした。

表1は、照射前の色のXYZとマンセル記号、図1は、照射による色変化を、 $\Delta E$ 値で表わした。鹿膠、三千本、調合膠の3種類を濃度別に杉素材と雁皮素材に分けて図示した。

図2～13は、各試料の継時変化をマンセル表示法の色相、明度、彩度で表示した。

## 4 考 察

## 1)展着剤の種類別色変化

図1に $\Delta E$ で結果を示した。

## ①杉素材の場合

濃度別に異ったが、何れの場合も3種を比べると鹿膠の色変化が少なかった。変化が見られたのは調合膠で、鹿膠との差は濃度によって異ったが、 $\Delta E$ で1.0～3.5であった。

## ②雁皮素材の場合

杉素材の場合と多少異った。濃度が濃い場合は鹿膠(200時間照射で $\Delta E$ 2.5)→調合膠→三千本(200時間照射で $\Delta E$ 5.2)の順序で、普通濃度は三千本(200時間照射で $\Delta E$ 5.5)→調合膠→鹿膠(200時間照射で $\Delta E$ 7.5)、濃度が薄い場合は杉素材と変わらなかったが、調合膠の色変化が $\Delta E$ 3.3程度で、杉素材の場合より低かった。

素材で展着剤別の色変化に差が出たのは

表1 照射前の試料の色相

項 目				X	Y	Z	x	y	H	V	C
鹿 膠	杉	薄	1	6.06	4.16	2.61	0.4723	0.3242	7.91R	2.36	5.49
		普	2	3.77	3.01	2.64	0.4002	0.3195	8.02R	1.95	2.76
		濃	3	4.52	3.94	4.10	0.3599	0.3137	4.87R	2.25	1.75
	雁 皮	薄	4	5.68	3.91	2.50	0.4698	0.3234	7.98R	2.28	5.34
		普	5	3.65	3.01	2.73	0.3887	0.3206	8.27R	1.95	2.36
		濃	6	4.38	3.90	4.11	0.3535	0.3148	5.28R	2.28	1.49
三 千 本	杉	薄	7	6.35	4.32	2.66	0.4764	0.3241	7.80R	2.41	5.69
		普	8	4.29	3.31	2.72	0.4157	0.3207	7.93R	2.07	3.34
		濃	9	3.54	3.16	3.25	0.3558	0.3176	7.47R	2.01	1.41
	雁 皮	薄	10	5.98	4.10	2.52	0.4746	0.3254	8.14R	2.34	5.51
		普	11	3.90	3.22	2.80	0.3931	0.3246	8.98R	2.04	2.47
		濃	12	3.65	3.32	3.43	0.3510	0.3192	8.09R	2.07	1.24
調 合 膠	杉	薄	13	7.24	4.58	2.39	0.5095	0.3223	7.67R	2.49	7.00
		普	14	6.52	4.40	2.68	0.4794	0.3235	7.68R	2.44	5.85
		濃	15	4.60	3.44	2.76	0.4259	0.3185	7.41R	2.12	3.79
	雁 皮	薄	16	7.15	4.55	2.34	0.5093	0.3241	7.90R	2.48	6.92
		普	17	5.75	3.97	2.47	0.4717	0.3257	8.26R	2.30	5.35
		濃	18	4.21	3.28	2.76	0.4107	0.3200	7.83R	2.06	3.18

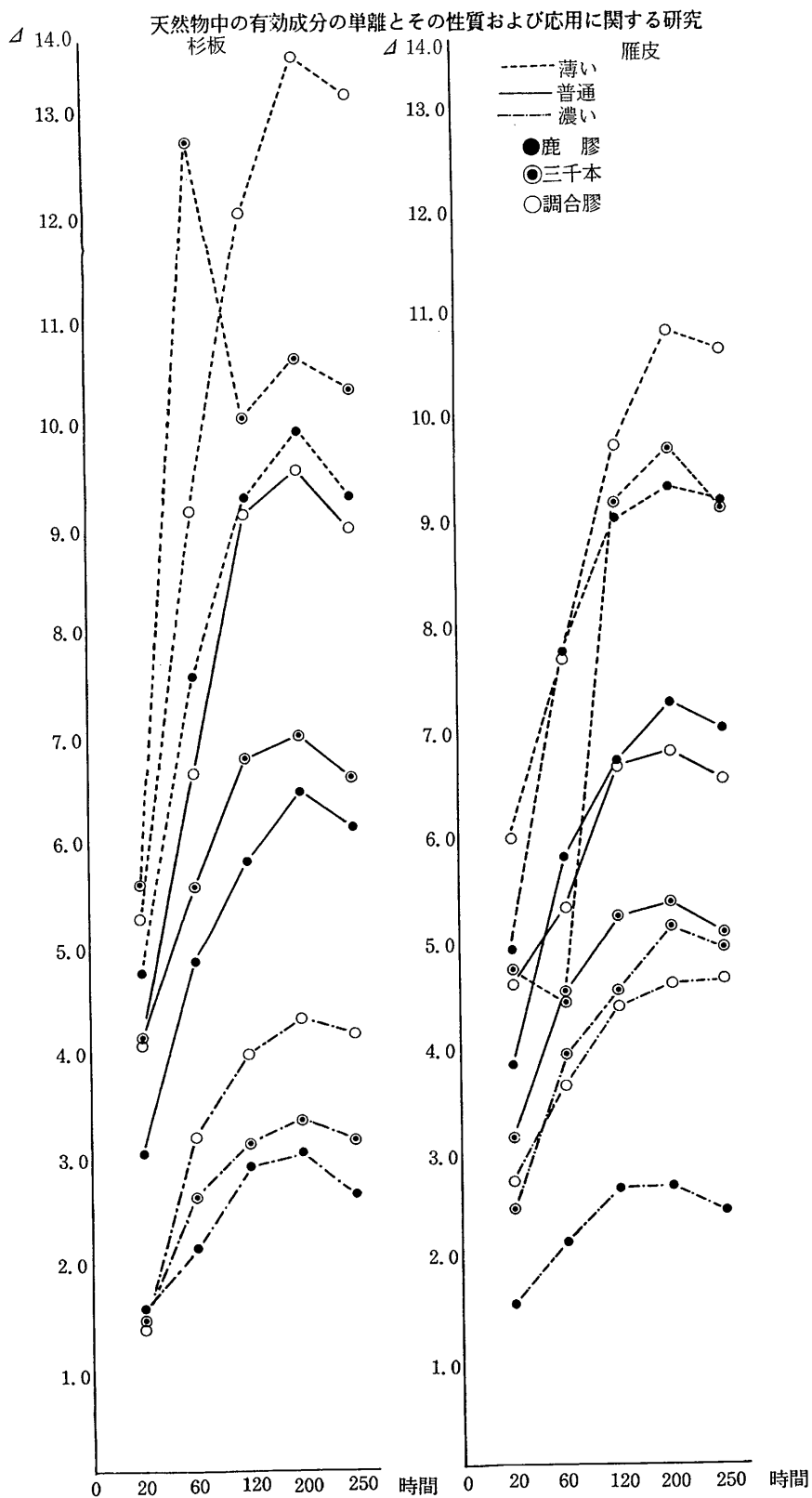


図1 展着材・濃度別の色変化

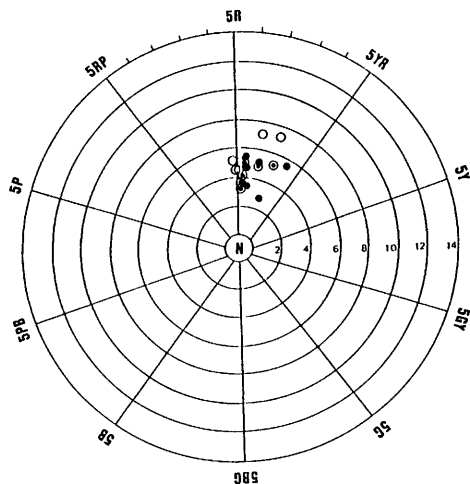


図2 杉板試料の色相変化（薄い濃度）

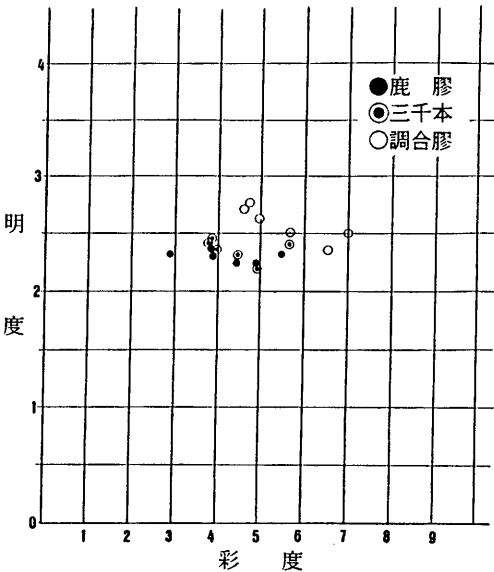


図3 杉板試料の明度・彩度の変化（薄い濃度）

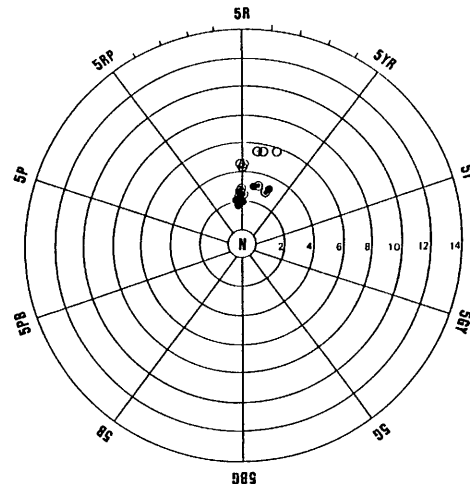


図4 杉板試料の色相の変化（普通濃度）

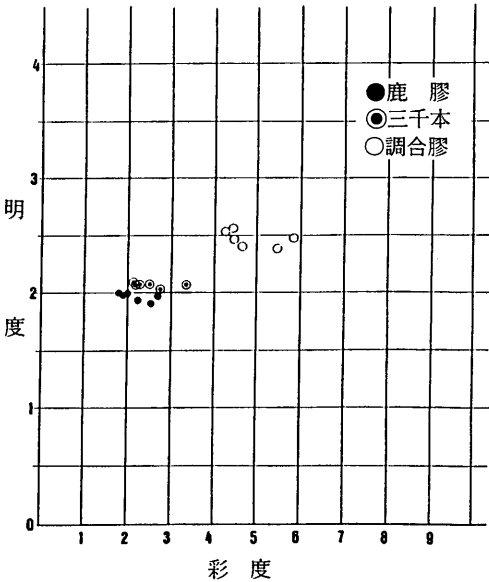


図5 杉板試料の明度・彩度の変化（普通濃度）

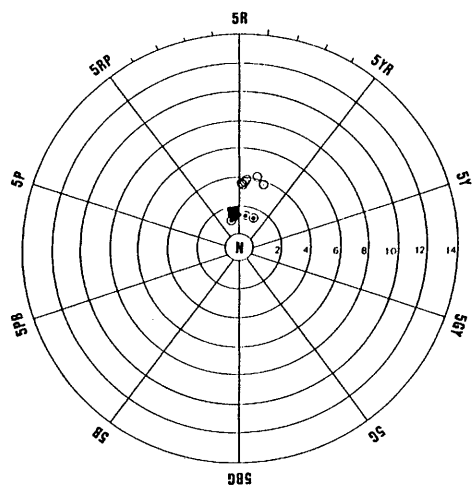


図6 杉板試料の色相の変化（濃い濃度）

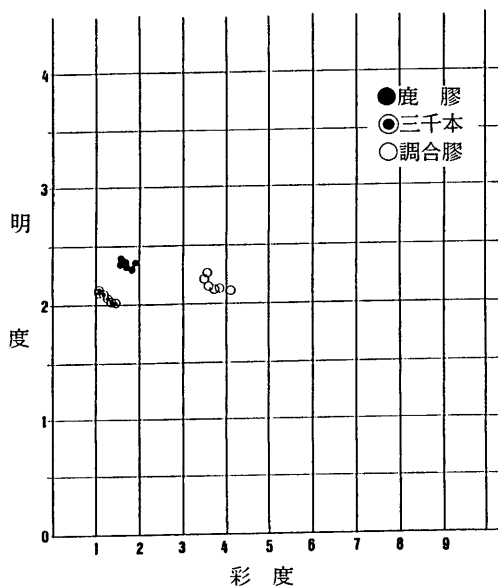


図7 杉板試料の明度・彩度の変化（濃い濃度）

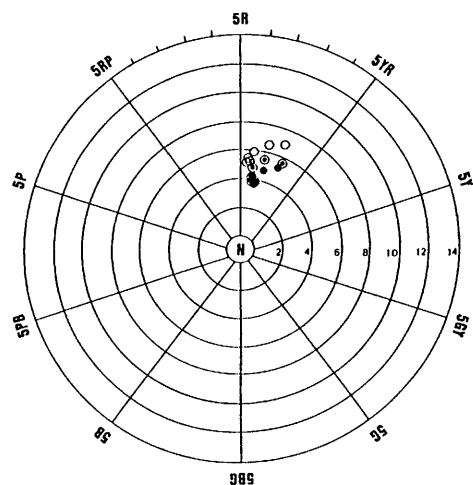


図8 雁皮試料の色相の変化（薄い濃度）

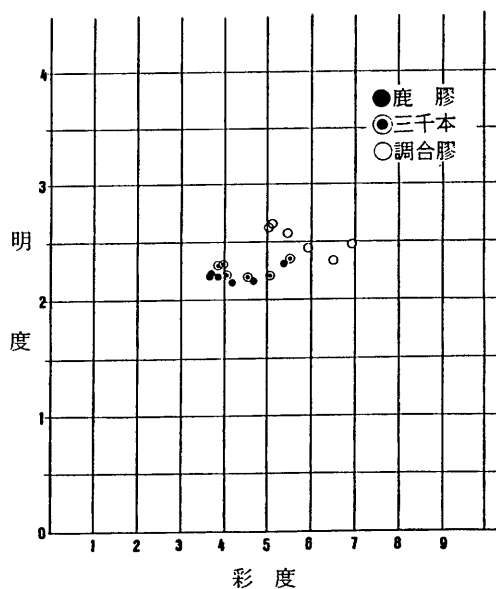


図9 雁皮試料の明度・彩度の変化（薄い濃度）

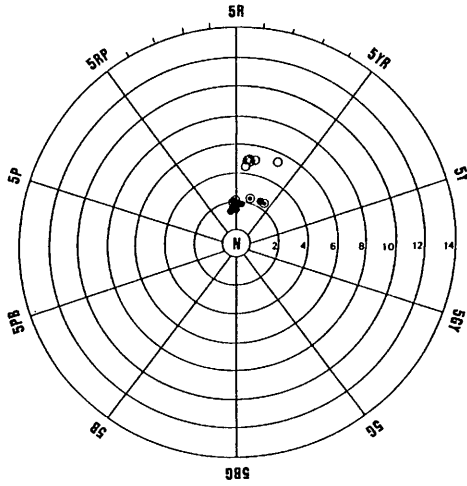


図10 雁皮試料の色相の変化（普通濃度）

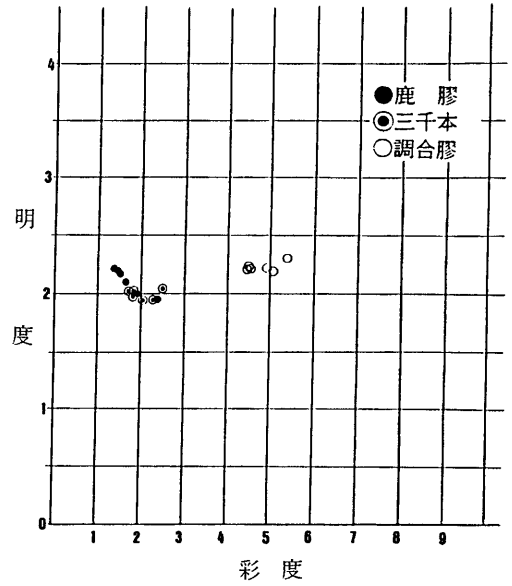


図11 雁皮試料の明度・彩度の変化（普通濃度）

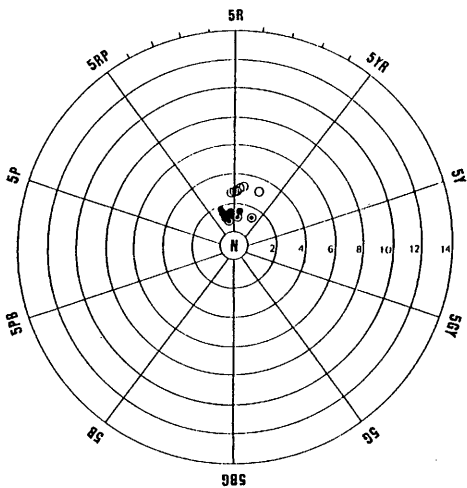


図12 雁皮試料の色相の変化（濃い濃度）

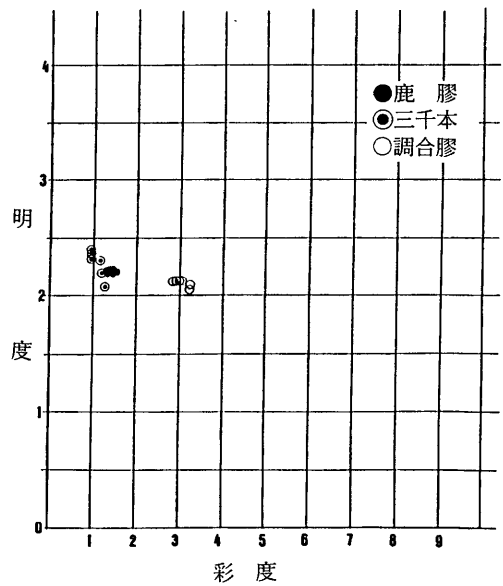


図13 雁皮試料の明度・彩度の変化（濃い濃度）



雁皮が光照射の熱で色素塗布画面のひび割れや、素材の波うちが見られ、これが測色に影響したものと考えた。

## 2) 展着剤の濃度別色変化

展着剤の種類別の色変化と同様に、結果を図1に示した。

杉、雁皮素材ともに、濃度が濃いと色変化は少く、杉素材の場合は、薄い濃度との差は $\Delta E$ 値で平均約3倍のひらきがあった。薄い濃度の場合は色変化が大きく、調合膠の場合には200時間照射で $\Delta E$ は13.5となった。普通濃度と濃い濃度は、杉、雁皮素材の間で、 $\Delta E$ の差は少なかった。しかし調合膠の場合に杉素材は雁皮より色変化が大きかった（照射200時間で $\Delta E$ は2.5倍）。

## 3) マンセル表示法による色変化

① 図2～図7は、杉素材に塗布した試料の変化を、マンセルの色相、明度、彩度で表わした。図2は薄い濃度の場合で、3種類の展着剤とも9 Rから5 Rの範囲であった。図3の明度は、2と3の間でほとんど変わらないが、彩度の変化が大きく特に調合膠が大きかった。

図4、図5は普通濃度の場合である。色相（図4）は8 Rから3.5 Rの範囲で、特に鹿膠は、120時間で8 Rから4 Rに色変化した。明度（図5）は調合膠が、鹿膠、三千本よりやや高く、彩度も調合膠が6～4の範囲であり、鹿膠と三千本は3～2の低い範囲であった。

図6、図7は濃度の濃い場合である。色相（図6）は3種類とも5 R前後に位置し、ほとんど色変化が見られなかった。明度（図7）も2よりやや上の明るさで、彩度（図7）も照射時間が経過しても、大きな変化が見られなかった。しかし、展着剤3種類の彩度を比較すると、鹿膠と三千本は2～1の範囲で、調合膠は4～3.5であり、鹿膠、三千本より調合膠は時間が経過しても彩度が高いことを示していた。

② 図8～図13は、雁皮に塗布した場合である。展着剤が薄い場合の色相（図8）では鹿膠、三千本、調合膠とも8 R～5 Rの範囲で変化したが、濃度が濃くなるに従って5 Rから3 Rの範囲に変わり紫味を帯びた。明度（図9）は、展着剤の濃度にかかわらず、3種類とも平均2の明るさであった。彩度（図9）は、濃度の薄い調合膠は照射しても比較的鮮やかさがあつたが、鹿膠と三千本は、120時間で彩度は3近くに下った。

図10、図11の展着剤の普通濃度の場合、色相（図10）は8 R～3 R、鹿膠、三千本の彩度（図11）は、調合膠より低い。

図12、図13の展着剤の濃度が濃い場合の色相（図12）は7 R～3 Rで、照射しても変化は少なかった。又、明度、彩度（図13）は照射前から低く（明度2、彩度1.5）照射後も黒ずみ、ほとんど変化は見られなかった。

## 5 総括

以上の結果から、次のことが考えられる。

1) 展着剤の濃い場合色変化が少く、薄いと $\Delta E$ 値は、濃い場合の約3倍になった。雁皮素材は、照射の熱によって塗布面にひび割れ、素材の波うちなどがあって、杉素材より測定値にばらつきがみられた。

2) コチニールは、展着剤の種類によって鮮やかさが異なり、マンセル記号の彩度で見てもわかるように、調合膠が一番鮮やかに見え、次が三千本、鹿膠の順であった。日本画で絵を画くには三千本を使い、古文化財の修復には鹿膠を使っていると云われているが、鮮やかさとの関係が深いものと思われる。

2) 膠は、昔から顔料や泥、箔などを画面に定着させる接着剤として使われてきた。三千本は一般によく使われる膠であるが、鹿膠は三千本より定着度が強いとされている。調合膠は、

妻谷守氏が色あがりがよく、定着性のあるものを開発、昭和初期頃より使われはじめ、一部の画家が最良と云っているものである。このことから本実験に取り上げたが、やはり調合膠は、濃度が薄ければ鹿膠と三千本より色が鮮やかであった。

3) 展着剤の濃度は、彩色と深い関わりがある。表1で表わしたように、照射する前にすでに色の変化が見られることから、展着剤の濃度を考えるべきである。実験中「普通濃度」と言うのは、一般に日本画に使われる濃度のことであるが、画家によっては技術や好みで濃度はまちまちである。しかし、濃度が濃いのは発色が悪いと言われている。このことは、本実験でも同様の結果であった。

4) 色は目から知覚する感覚の一つで、見ることによって表現する。それを正しく伝達させるために色を数値で表わすことにしているが、今回の照射実験でも、250時間になると展着剤の濃度の濃いものに「ひび」が入ったり、雁皮が波うったりしてきた。このことが $\Delta E$ の数値が250時間で下る傾向となったのではないかと思われる。又、250時間照射した試料を視感覚で判定してみると、鹿膠と三千本の普通濃度の試料は、調合膠の濃い濃度試料と同じ色あいであった。したがって調合膠は鮮やかな印象を受けた。

5) 前報で10種の顔料の環境による継時変化を報告したが、その中で屋外の瀑露台に設置したコチニールが、2年目頃から色が消失した。この結果、消失した原因を検討するため今回の照射実験を行ったが、250時間では消失するまでには至らなかった。このことから今回の実験を更に続けて、消失するまで継続する予定である。

## 謝 辞

本研究は、昭和59年よりはじめた“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) 赤池照子, 佐藤 雅, 卜部澄子: 色彩学会誌, Vol. 9, No. 3. (1985) p 20~29
- 2) 小口八郎: 東京芸術大学美術学部紀要, 第5号 (1969) 27~29
- 3) 小口八郎: 東京芸術大学美術学部紀要, 第16号 (1981) 1~38
- 4) 赤池照子, 佐藤 雅: 生活科学研究所報告: 第10集 (1987) p 32~39
- 5) 寺主一成著, 色のはなし, 月刊工業新聞社 (1991)