

藍の生葉の煮染めでインジルビンによる 紫色が染色される要因

古濱裕樹, 牛田 智*, 山越さとみ*

(武庫川女子大学大学院生活環境学研究科, * 武庫川女子大学生活環境学部)

原稿受付平成 16 年 12 月 28 日; 原稿受理平成 17 年 4 月 15 日

Factors Affecting Purple Shade Dyeing Due to Indirubin in Indigo Dyeing Using Fresh Leaves by Heating

Yuki KOHAMA, Satoshi USHIDA* and Satomi YAMAKOSHI*

*Graduate School of Human Environmental Sciences,
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558*

** School of Human Environmental Sciences,
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558*

The effect of temperature and pH on the yields of indigo and indirubin from indoxyl which was generated from indoxyl acetate was examined. In the indoxyl solution of pH 9-10 at 65-85°C, a significant amount of indirubin was produced in addition to indigo. In the case of indigo dyeing using fresh leaves of *Strobilanthes cusia*, a kind of indigo plants, a purple shade of dye can be achieved by merely heating the dye bath. This was explained by the relatively higher pH of the juice of the plant. In this condition, a yield of indirubin was promoted by heating. The indirubin dyeing consists of two processes, the production of indirubin in the fiber and the penetration of indirubin, which has already been produced in the dye bath, into the fiber. In the case of *Polygonum tinctorium*, indirubin could be dyed by making a mild alkaline juice from fresh leaves and by heating.

(Received December 28, 2004; Accepted in revised form April 15, 2005)

Keywords: natural dye 天然染料, natural indigo 藍, indigo dyeing 藍染め, indigo インジゴ, indirubin インジルビン, indican インジカン.

1. 緒 言

数多くの種類が存在する植物染料の中でも、とりわけ藍は日本人に馴染みが深く、またその元になるタデアイ (*Polygonum tinctorium*) は栽培が比較的容易であり、人々が身近に接することができる染料植物として大きな価値を持っている。藍は主に建て染めで、綿や麻、絹などを染めてきたが、さらに原始的な染色手法として生葉染めがあり、山崎が紹介 (山崎 1975) したことで近年盛んに行われている。藍に含まれる青色色素インジゴには、異性体である赤色色素のインジルビンがあり、インジゴ生成時に副生成する。藍を用いた染色で、インジルビンの生成および染色をコントロールできれば、天然染料によって直接得にくい色相である紫色を、簡単に栽培できるタデアイから容易に

得られることになり、藍の可能性を大きく広げることができる。筆者らはこれまでに、インドキシルから生成するインジルビンの生成に有効な条件や、タデアイの生葉染めにおいて、絹繊維中にインジルビンを生成させて紫色に染色する方法などを報告している (牛田と谷上 1998; 牛田等 1998)。

それとは別に、タデアイとは科の異なる藍植物であるリュウキュウアイ (*Strobilanthes cusia*) では、生葉染めの過程で熱をかけること、つまり生葉の煮染めをすることで紫色が染色されることが知られている (辻合と渡口 1973; 山崎 1987; 塩本 1989)。タデアイについては、アキヤマ (1997) が煮染めによって紫色を染める方法を報告しているが、リュウキュウアイと同様の手法で煮染めを行っても紫色に染色することは難

しい (吉松 1988)。また、タデアイの生葉を布に叩いて染める叩き染めで、ナイロン布が紫色に染まるという報告もある (神崎と小俣 1997)。

インジルピンは沈殿として水中に存在していれば、熱をかけるだけで染色が行えることが知られており、インド藍中に不純物として含まれるインジルピンによる染色が報告されている (高橋 1995)。つまり、インジルピンは分散染法的な染色が可能であり、煮染めではこのプロセスによる染着も関与していると考えられる。

藍植物に含まれるインジゴ前駆物質のインジカン (インドキシル- β -D-グルコシド) は、藍葉の中に存在する酵素によって加水分解され、インドキシルを生じる。藍の生葉染めは、繊維内でインドキシルが酸化されることによりインジゴ、インジルピンが生成することで染色が行われる。リュウキュウアイの煮染めでも、インジゴ、インジルピンが染色されるにはインドキシルが必要であるが、この酵素は 60~70℃程度の熱で失活し、リュウキュウアイの煮染めはそれ以上の高温で行われる。この煮染めでは、温度の条件がインドキシルから導かれるインジルピンの生成および染色に密接に関わっていると考えられるが、その詳細は未だ明らかではない。そこで筆者らは、水中に分散したインジルピンの染色特性を明らかにするとともに、インドキシルからインジルピンを多く生成させるための温度と pH について検討を行った。

これによって、リュウキュウアイの生葉の煮染めでインジルピンが染色される要因が明らかになり、タデアイの生葉を用いた煮染めでもインジルピンの染色を再現性よく行うことが可能になった。

2. 実験方法

(1) 機 器

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、フォトダイオードアレイ検出器 (SPD-M10Avp) を接続した (株) 島津製作所の LC6A システムを用い、カラムは和光純薬工業 (株) の Wakopak Handy-ODS (4.6×150 mm)、移動相はメタノール 80%、流速は 1.0 ml/min で分析を行った。染色布の分光反射率曲線は、(株) 島津製作所の分光光度計 UV-260 に積分球を装着して測定した。染色布の表面色は、ミノルタ (株) の色彩色差計 CR-300 を用いて測色した。

(2) 試 料

タデアイの生葉は兵庫県南部で栽培された小上粉白

花種を用いた。リュウキュウアイの生葉は沖縄本島南部で栽培されたものを用いた。インドキシルは和光純薬工業 (株) の特級試薬の酢酸インドキシルをアルカリで加水分解させて導いた。インジゴはナカライテスク (株)、和光純薬工業 (株)、(株) 田中直染料店から購入したのものを用いた。インジルピンは酢酸インドキシルとイサチンを用い、研究室にて合成したもの (牛田と太田 1995) を用いた。インジゴ、インジルピンの分散剤として、ナカライテスク (株) のラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレンラウリルエーテルを用いた。その他の試薬や溶媒は、和光純薬工業 (株) の特級試薬を用いた。染色用の試料布は、各種繊維の平織りの布を用いた。

(3) リュウキュウアイの煮染め

リュウキュウアイの生葉 15 g をガーゼで包んだ後、絹、ナイロンの試料布 (4 cm×4 cm) 各 6 枚とともに 250 ml の常温の蒸留水に入れ、10 分で 20 度の昇温ペースで 95℃まで加温した。以下に示した時間・温度の時に絹とナイロンの試料布 1 枚ずつを取り出し、中性洗剤を用いて水洗した。

10 分 40℃, 20 分 60℃, 30 分 80℃, 40 分 95℃,
50 分 95℃, 60 分 95℃

(時間は染色開始時点からの通算で表した。)

生葉の物理的形狀が染色に及ぼす影響を見るため、ミルで粉碎した生葉液を用いての煮染めも別に行った。また、煮染め時に染液中で生成したインジゴ、インジルピンの量を調べるため、生葉液を用いた煮染めで上限温度を 20, 50, 70, 90℃ (昇温ペースはいずれも 5 分で 20 度) に設定して、絹布を 15~70 分間染色した後、染色液中に析出した沈殿を回収し、HPLC を用いて定量した。

(4) 酢酸インドキシルから導いたインドキシルを各種 pH, 温度条件下で酸化させることによるインジゴ・インジルピンの生成

三角フラスコに酢酸インドキシル 33 mg (0.188 mmol) と蒸留水 32 ml を入れ、液中の溶存気体をアルゴンで置換し、密閉した。そこに 1 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 0.94 ml (0.94 mmol) を滴下し、3 時間攪拌して加水分解を起こし、インドキシル水溶液を得た。これに 1 mol/l 塩酸 0.75 ml (0.75 mmol) を滴下し中和した。次に、新たな三角フラスコ 5 本に所定 pH (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) の 0.3 mol/l リン酸緩衝液を 4 ml ずつ入れ、上記のインドキシル水溶液を 6 ml ずつ滴下した。以上の操作は、全てアルゴ

藍の生葉の煮染めでインジルビンによる紫色が染色される要因

ン雰囲気下で行った。この5つのインドキシル水溶液を5, 25, 45, 65, 85℃の状態に5分間(5℃のもののみ10分間)置いて溶液の温度を変化させた後、アルゴン雰囲気下から開放し、インドキシルの酸化を開始させた。45, 65, 85℃のものは4時間その温度を保ち、その後は常温に置いた。5℃のものはその温度を反応終了まで維持した。いずれも2日経過してからpHを測定した後、吸引ろ過により沈殿を回収した。沈殿はジメチルスルホキシド(DMSO)に溶かし、HPLCを用いて定量した。

(5) インジルビンの分散染色

三角フラスコにインジルビン3mg, 蒸留水50ml, および4cm×4cmの布を入れ、所定温度の温浴で振盪させながら所定時間染色した。その際、染料濃度(% o.w.f.)や浴比、染色温度や染色時間を変え、また染液に界面活性剤やエタノール, DMSO, pH緩衝液などを加え、それぞれにおける染着性を調べた。染着量はKubelka-Munk式を用いて算出したK/S値を用いて表し、その際の反射率は、インジルビンによる染色布の最大反射率を示す波長である550nmにおけるものを用いた。

(6) インジゴの分散染色

インジゴを分散させた染色は、3cm×3cmの布(綿, 絹, ナイロン, アセテート, ポリエステル)に対し、以下の5つの方法を試みた。①インジゴ20mg(4% o.w.f.)を100mlの蒸留水に入れて60℃3時間および90℃3時間染色。②0.05mol/l塩酸, 0.05mol/l水酸化ナトリウム水溶液, 20%エタノール水溶液それぞれ100mlにインジゴを20mg(4% o.w.f.)入れて75℃3時間染色。③0.1%ポリオキシエチレンラウリルエーテル水溶液100mlおよび0.1%ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液100mlにそれぞれ20mg(4% o.w.f.)のインジゴを入れ、60℃3時間および90℃3時間染色。④20mg(4% o.w.f.), 50mg(10% o.w.f.), 100mg(20% o.w.f.), 300mg(60% o.w.f.)のインジゴをそれぞれ0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.2%のラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液50mlに入れ、85℃3時間染色。ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムが0.1%のものでは60℃3時間でも染色。⑤500mg(200% o.w.f.)のインジゴを0, 0.5, 1.0%のロート油水溶液20mlに入れ、80℃3時間染色。

(7) タデアイの煮染めによる紫色染め

タデアイの生葉6gを細かくちぎってガーゼに包ん

だ後、1%炭酸水素ナトリウム水溶液100mlに入れ、そこに絹布とナイロン布(4.5cm×4.5cm)をそれぞれ3枚入れ、常温から5分20度のペースで昇温した。以下に示した時間、温度の時に絹とナイロンの試料布を1枚ずつ取り出し、中性洗剤を用いて水洗した。

10分55℃, 20分90℃, 30分90℃

上記の方法では、インジカンの酵素分解が進行しなかったためか、インジゴもインジルビンも染色されなかったため、緩やかに昇温する煮染めを行った。タデアイの生葉12gを上と同様に1%炭酸水素ナトリウム水溶液200mlに入れ、そこへ絹布とナイロン布をそれぞれ4枚入れ、以下に示したペースで昇温した。

0分常温 → 10分30℃ → 20分35℃
→ 30分40℃ → 70分50℃ → 100分50℃
→ 110分70℃ → 120分80℃ → 150分80℃

絹に対しては、夾雑物の染着を抑え、鮮やかな色の染色布を得るために以下の染色も行った。タデアイの生葉40gを90℃の蒸留水500mlに入れ、30分間煮てインジカンを溶出させた。ここから葉の残渣を取り除いた液に炭酸水素ナトリウム5gを加えて弱アルカリ性にした後、加水分解酵素源としてタデアイの自然乾燥葉1g(牛田と川崎2001)を入れた。そこへ絹布とナイロン布それぞれ4枚を常温に入れ、加温しつつ染色を行った。染色時間と昇温ペースについては以下に示した。

0分常温 → 10分30℃ → 20分35℃ →
120分35℃ → 130分40℃ → 140分45℃ →
150分50℃ → 160分55℃ → 180分55℃ →
200分60℃ → 340分60℃

試料布は120, 180, 210, 340分の時点で取り出し、インジゴ、インジルビンへの酸化を完結させるべく1時間以上空気中で放置した後、中性洗剤を用いて水洗した。

3. 結果と考察

(1) リュウキュウアイの生葉を用いた煮染め

常温で行う藍の生葉染めにおいて、アルカリやエタノールを用いることで、青紫色から赤紫色の染色布を得ることができる(牛田と谷上1998; 牛田等1998)が、これは繊維内部でインドキシルが酸化される時に、インジゴだけではなくインジルビンも生成したからである。リュウキュウアイの生葉を用いた煮染めでは、アルカリやエタノールを用いなくても熱をかけて染色することで紫色が染まるが(辻合と渡口1973; 山崎

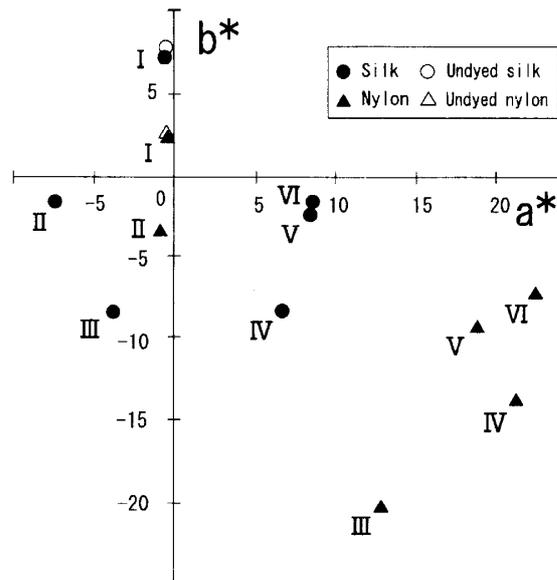


Fig. 1. CIELAB coordinates for each dyed fabric dyed with heated extract of fresh leaves of *Strobilanthes cusia*

The dyeing temperature was raised from 20°C. The dyeing time and temperature at the time are as follows: I, 10 min-40°C; II, 20 min-60°C; III, 30 min-80°C; IV, 40 min-95°C; V, 50 min-95°C; VI, 60 min-95°C.

1987; 塩本 1989), インジルピンは水中に分散している状態でも染色できることから (高橋 1995), この煮染めでは, インジルピンの繊維内生成以外に, 繊維外すなわち染液中に生成して, 分散したインジルピンの染着も密接に関わっていると考えられる. 分散したインジルピンが染色されるには, 染色に十分な量のインジルピンが染液中で生成することが必要である. リュウキュウアイでも熱をかけず, アルカリやアルコールも用いない通常の生葉染めでは, インジルピンは僅かにしか生成しないため, インドキシルの酸化が完了した液に熱をかけて染色を行っても紫色に染めることはできなかった. このことより熱は, インドキシルからのインジルピンの生成に寄与していると考えられる.

実際にリュウキュウアイの生葉をガーゼで包んで10分20度のペースで昇温して煮染めを行ったところ, 温度が低い染色初期の間は青色が染色されていたが, 80°Cといった高温にすることですぐに紫色が染色された (Fig. 1). なお, 葉の形を残したものに熱をかけたものと, 葉をミルで粉碎してジュース状にして熱をかけたものでは, 染色結果に大きな違いはなく, リュウキュウアイの生葉の物理的形狀がインジルピンの生成に及ぼす影響はほとんどなかった.

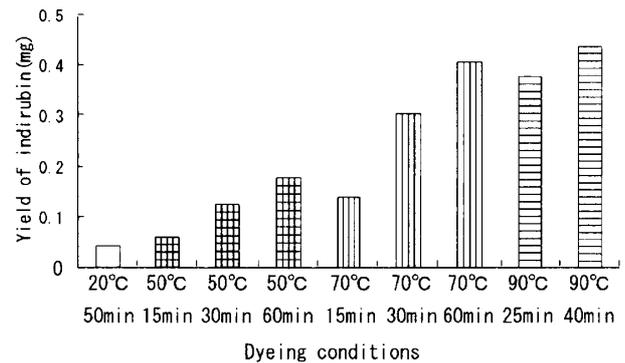


Fig. 2. Yields of indirubin in the precipitate after dyeing with fresh leaves of *Strobilanthes cusia*

染色された色素がインジゴ, インジルピンであることを確認するために, リュウキュウアイの生葉をガーゼに包み, 常温から5分20度のペースで昇温し, 20分95°Cの時点で染色を終えた絹 ($a^*=12.84$, $b^*=-4.76$) とナイロン ($a^*=34.08$, $b^*=-17.18$) から, 染着した色素をメタノールとDMSOで抽出し, HPLCで分析した. その結果, クロマトグラムの保持時間の一致, およびフォトダイオードアレイ検出器から得られた吸収スペクトルの一致から, 染着していた色素はインジゴとインジルピンであることが確認でき, その量は染色布1gあたり, 絹でインジゴが0.91 mg, インジルピンが0.92 mg, ナイロンでインジゴが0.24 mg, インジルピンが1.26 mgであった.

葉をジュース状にした煮染めで, 上限の温度を20, 50, 70, 90°Cにし, 15~60分間染色した後の染液中の沈殿を回収してHPLCで定量したところ (Fig. 2), 20°Cではインジルピンは沈殿藍 (インジゴ, インジルピン) の総量に対して2.1%しか生成しなかったが, 熱をかけたものでは染色時間の長いものほど沈殿藍中のインジルピンの割合が高くなった. 高温ほど多くのインジルピンが生成し, 90°Cでは25分といった早い段階から多くのインジルピンが生成した. この沈殿藍を生成させた実験では同時に絹布の小片 (2 cm×2 cm) も染色したが, インジルピンの収量が0.3 mg以上あったものでは絹を赤紫色に染色することができた. ただし, 高温による長時間の染色を行った場合は, 夾雑物も染まるため, 絹布の色は少しくすんだ色であった (Fig. 3).

(2) インドキシルの酸化によるインジルピン生成における温度の影響

リュウキュウアイの生葉を用いた煮染めでは, 熱によってインジルピンの生成が促進されていることが考

藍の生葉の煮染めでインジルビンによる紫色が染色される要因

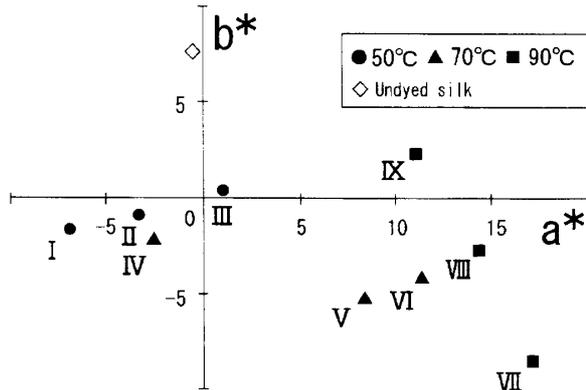


Fig. 3. CIELAB coordinates for each dyed silk fabric dyed with heated extract of fresh leaves of *Strobilanthes cusia*

The dyeing temperature was raised from 20°C. Dyeing time and temperature at the time are as follows: I, 15 min-50°C; II, 30 min-50°C; III, 60 min-50°C; IV, 15 min-70°C; V, 30 min-70°C; VI, 60 min-70°C; VII, 25 min-90°C; VIII, 40 min-90°C; IX, 70 min-90°C.

えられるが、タデアイの生葉を用いた煮染めではインジルビンはほとんど生成しない。この原因として、リュウキュウアイの生葉液のpHがタデアイのそれよりも高いことに着目した。なお、pHもインジルビンの生成に密接に関わる条件である(牛田と谷上 1998; 牛田等 1998)。そこで、pHおよび温度がインドキシルからのインジゴ、インジルビンの生成比に及ぼす影響を調べた。インドキシルは、酸素の無い条件下で酢酸インドキシルを加水分解させて導き、得られたインドキシルを酸化させる時の溶液の温度、pHを変化させ、それぞれの条件で生成した沈殿藍を回収し、HPLCを用いて定量した。その結果をFig. 4に示した。なお、本実験は緩衝液(pH 5.0~12.0)とインドキシル水溶液を混合してからインドキシルの酸化を行い、酸化終了後の溶液のpHは2日間反応させた後に測定した。Fig. 4では各温度における反応後の溶液のpHを用いて表した。用いた緩衝液と反応後の溶液のpHの関係(緩衝液のpH → 反応後のpH)は以下に示した。

pH 5 → 5.2, pH 6 → 6.2, pH 7 → 7.8,
pH 8 → 8.2, pH 9 → 9.1, pH 10 → 9.2,
pH 11 → 10.3, pH 12 → 10.9

インドキシル溶液のpHが7未満の場合では、どの温度においてもインジルビンはほとんど生成しなかったが、液をpH 8~9の弱アルカリ性にするると、インジルビンの生成比率が高くなり、高温にするとその比率はさらに高くなった。pH 9~10程度になると、4°C

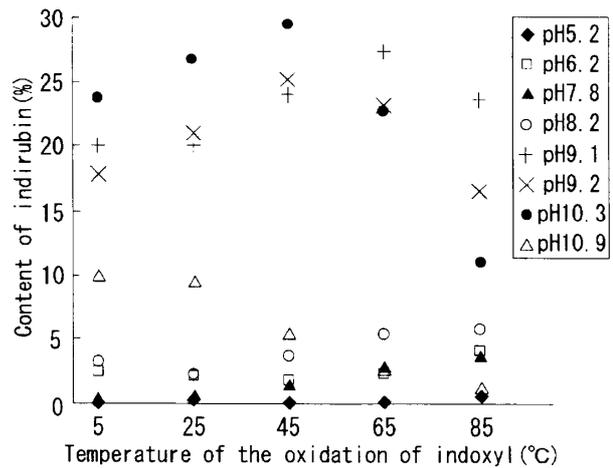


Fig. 4. Indirubin contents in the mixture of indigo and indirubin produced from indoxyl solution of different pH and temperatures

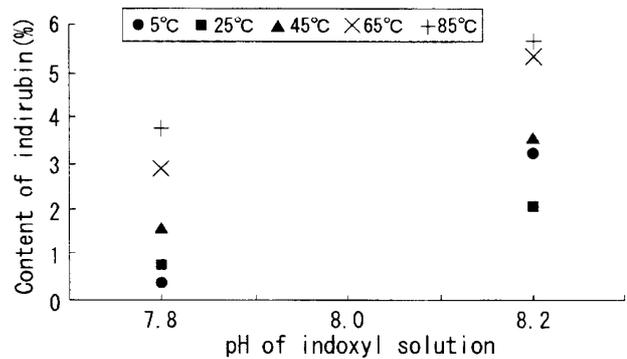


Fig. 5. Content of indirubin in indigo and indirubin produced from indoxyl solution of various temperatures at pH 7.8-8.2

や25°Cの低い温度でも多くのインジルビンが生成した。しかし、pH 9よりも強いアルカリ性では、45°C付近が最もインジルビンの生成比率が高く、85°Cや65°Cといった高温にするとインジルビンの生成は抑えられた。アルカリ性がさらに強くなると、低い温度でもインジルビンの生成が少なくなり、温度を高くすることで生成はさらに抑えられた。これは、アルカリ性で高温という2つの条件によって、インドキシルの酸化が極めて速く起こり、その場合はインジルビンよりもインジゴの生成が優先的に起こったためではないかと考えられる。pH 7.8~8.2の部分だけを拡大したものをFig. 5に示した。インジルビンは、中性に近い弱アルカリ性では、常温でほとんど生成しなかったが、酸化温度を高くするにつれて多くのインジルビンが生成した。

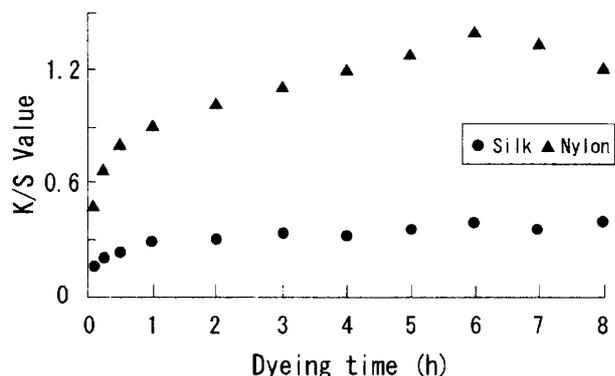


Fig. 6. *K/S* values of dyed fabrics with dispersed indirubin

Dyeing temperature, 80°C; concentration, 3% o.w.f.; bath ratio, 1:500.

以上より、インジルピンは pH 9.5~10.5 では常温でも多く生成し、それは以前の報告（牛田と谷上 1998；牛田等 1998）と同じ結果となったが、それより弱いアルカリ性でも熱を加えることでインジルピンの生成が促されることが明らかになった。つまり、タデアイの生葉の液が pH 5.6 程度であるのに対し、リュウキュウアイの生葉の液は pH 8.3 程度の弱アルカリ性であり、そこに熱を加えることで多くのインジルピンが生成すると考えられる。

(3) 水に分散させたインジルピンの染色特性

水にはほぼ不溶であるインジルピンは、水中に分散した形で存在しているだけでも、絹やナイロンといった繊維に染色が可能である（高橋 1995）。リュウキュウアイの生葉を用いた煮染めでは、熱をかけて染色を行うため、通常の生葉染めで大きな要素となるインドキシルからのインジゴとインジルピンの繊維内生成以外に、染液中に分散した状態にあるインジゴ、インジルピンの挙動も重要である。そこで今回、合成した純粋なインジルピンを水中に分散させて染色を行い、その染色特性の詳細について検討を行った。インジルピンは、絹やナイロン、アクリル、アセテート、ポリエステルなどの繊維に対し、分散剤を用いなくても染色が可能であった。なお、インジルピンは界面活性剤等の分散剤を入れた水中では、均一に分散させることが可能であるが、分散剤が存在しない水中では沈殿として浮遊しており、染液はほぼ無色透明である。この無色透明の液でもインジルピンの染色が可能であったことから、インジルピンが僅かながら水に溶解し、その飽和溶液で染着が起きていることも考えられる。

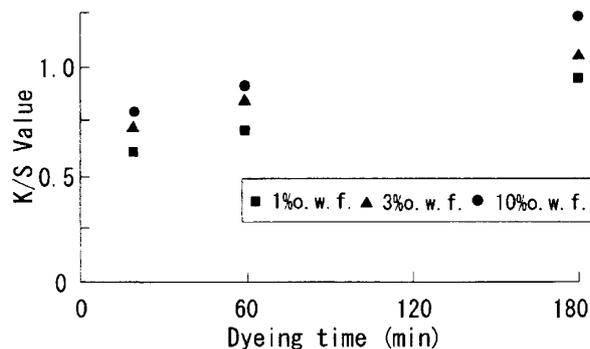


Fig. 7. *K/S* values of dyed nylon fabrics with dispersed indirubin

Dyeing temperature, 80°C; time, 3 h; bath ratio, 1:500.

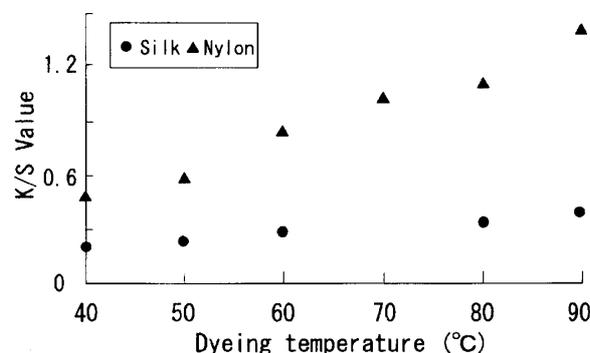


Fig. 8. *K/S* values of dyed fabrics with indirubin

Dyeing time, 3 h; concentration, 3% o.w.f.; bath ratio, 1:500.

インジルピンの、絹布、ナイロン布に対する様々な染色条件での染着性を Fig. 6~8 に示した。80°C で染色した場合、6 時間以上染色することで良い染色結果を得たが、2~3 時間程度の染色でも実用的に十分な濃さの染色物が得られた (Fig. 6)。

次に、浴比 1:500、染色温度 80°C、3 時間染色の条件で、インジルピン濃度を 1, 3, 10% o.w.f. にして染色したところ、濃度が高くなるほど染着性が向上した (Fig. 7)。しかし、それほど大きな違いではなく、インジルピン濃度は 1% o.w.f. という小さな値でも良いことが分かった。また、3 時間の染色では、染色温度が高くなるほど染着量も多くなった (Fig. 8)。なお、常温染色でも長い時間をかければ、濃い赤紫色 (23 日間常温, 3% o.w.f., 浴比 1:500 で染色したナイロン布の *K/S* 値 3.3) に染めることが可能であった。

インジルピンは分散剤を用いなくても染色が可能であったが、染液中に界面活性剤 (陰イオン系, 非イオン系) やエタノール, DMSO を加えることで分散を促した場合、若干の染着率の向上が見られた。ナイロ

藍の生葉の煮染めでインジルビンによる紫色が染色される要因

ンに対して、3時間 80℃、3% o.w.f.、浴比 1:500 で染色した際、添加物無しでは K/S 値が 1.12 であったが、0.1%界面活性剤や 10% DMSO を加えることで K/S 値 1.38~1.40 と高くなり、50%エタノール（染色温度は 70℃）を加えることで K/S 値は 2.03 とさらに高くなった。また、pH 4~10 の緩衝液を用いて染色を行ったが、pH の違いは染色に影響しなかった。

(4) 分散させたインジゴの染色特性

インジルビンは分散剤を加えなくても染色が可能であったが、その異性体であるインジゴについては、種々の条件で染色を試みたが、繊維に対して付着することはあっても、界面活性剤で分散させない限り染色はできなかつた。界面活性剤で水中に分散させることで、ナイロンとポリエステルは僅かに染色されたが、絹や綿にはほとんど染色されなかつた。しかし、染色されたナイロンも、インジルビンと比較するとごく僅かな染着量でしかなく、実用的な染色物は得られなかつた。また、今回使用した試薬のインジゴには 1%程度のインジルビンが不純物として含まれていたが、分散剤として 0.1%のラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用い、85~90℃で 3時間染色したものでは、ナイロンやアセテートに不純物のインジルビンが染色された。さらに、試薬のインジゴとインジルビンを重量比で 27:3 あるいは 97:3 になるように混合し、その混合物により絹布とナイロン布の染色を試みたところ、インジルビンのみで染色した場合と比較し、染色布は 400~450 nm 付近の光の吸収が多少大きくなったものの、いずれの割合で混合したのものでもインジルビンの赤紫色が染色された。つまり、80℃ 3時間という染色条件では、水に分散させたインジゴはほとんど染色されないが、インジルビンは容易に染色でき、分散したインジゴの存在が、同浴に存在するインジルビンの染色に及ぼす影響は小さいと考えられる。

インジゴとインジルビンは構造異性体であり、よく似た化学構造であるが、分散させた状態からの染色特性は大きく異なっており、藍植物から沈殿藍としてインジゴ、インジルビンの混合物が得られた場合、インジゴが主であっても、インジルビンのみを染色することが可能である。

(5) リュウキュウアイの生葉を用いた煮染めでインジルビンが染色される要因

温度と pH の条件がインドキシルからのインジルビンの生成に大きく関与することが明らかになったが、今回用いたリュウキュウアイの生葉抽出液の pH

は 8.3 程度であった。つまり、リュウキュウアイはインドキシルが酸化される際の液が弱アルカリ性であり、そこに熱がかかることによってインジルビンの生成が促進され、それが繊維内部で生成するか、あるいは液中で生成し沈殿として析出したインジルビンが分散して繊維内部へ浸透することにより赤紫色の染色が行われていると考えられる。リュウキュウアイの生葉を用いた煮染めで、染色温度が 60℃以下の染色初期には、温度が高くないため、繊維内部で主にインジゴが生成して青色が染まる (Fig. 1 I, II)。液温を 60~80℃程度にし、染液中に未だインドキシルが残っていると思われる染色中期には、高温と弱アルカリ性によってインジルビンが生成しやすい状態となり、そのインジルビンの生成が繊維内部と液中で同時におこり、染色布の色は紫色となる (Fig. 1 III, IV)。高温で加熱を続け、もはや液中にインドキシルが残っていないと思われる染色末期には、沈殿として液中で分散したインジルビンが繊維内部へ浸透することにより、染色布はさらに赤みが強くなる (Fig. 1 V, VI)。なお、染色時間が短い段階では、鮮やかな紫色が得られたが、長時間染色することにより染色布の色はくすんだ色となった。これは、インジルビンの染色速度が、液中に含まれる水溶性の不純物色素よりも速いためと考えられる。

(6) タデアイの生葉を用いた煮染めによる紫色染め

タデアイの生葉抽出液の pH は 5.6 前後といった弱酸性であるので、リュウキュウアイとは異なり、熱をかけてもインジルビンがほとんど生成しない。しかし、この生葉抽出液の pH を弱アルカリ性にすれば、熱をかけることでインジルビンを多く生成させることができ、煮染めによるインジルビンの染色が可能になるのではないかと考え、検討を行った。リュウキュウアイの煮染めと同様の手法、すなわち 10~30 分という短時間で 80~90℃の高温にするとインジルビンは染色されなかつた。そこで、リュウキュウアイの煮染めと比較して、緩やかなペースで加温したところインジルビンが染色された。絹に対しては夾雑物の染着が多いためか、赤茶色系統の色になったが、ナイロンに対しては鮮やかな赤紫色が染色できた。タデアイによる常温の生葉染めで、染色液を pH 10~11 程度のアルカリ性にし、エタノールを加えることで、インジルビンが染色できるが (牛田と谷上 1998; 牛田等 1998)、それよりも弱いアルカリ性で、エタノールが存在しない条件でも、熱をかける煮染めによってインジルビンの染色が可能であった。

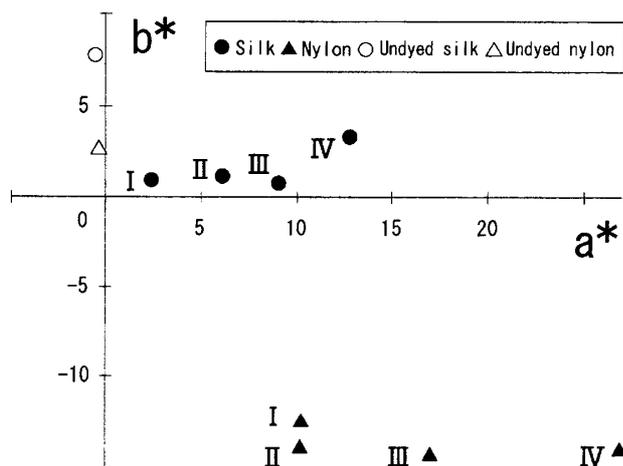


Fig. 9. CIELAB coordinates for each dyed fabrics dyed by heated indican solution in weak alkaline with enzyme extracted from air-dried indigo plant. Indican was extracted by hot water from fresh leaves of *Polygonum tinctorium*.

The dyeing time and the temperature at the time are as follows: I, 120 min-35°C; II, 180 min-55°C; III, 210 min-60°C; IV, 340 min-60°C.

タデアイの煮染めでは、生葉を切り刻んで弱アルカリ性の水溶液に入れるか、あるいは生葉をミルで粉碎した生葉ジュースに炭酸水素ナトリウムを加えることでインジルビンの染色が可能であったが、これらの方法ではインジカン以外のものが多く抽出され、絹に対して様々な夾雑物が染着されやすくなるので好ましくなかった。いかに夾雑物の存在を少なくして染色を行うかが課題であったが、この煮染めに必要なものはインジカンとそれを加水分解する酵素、そしてアルカリである。そこで、高木 (1996) の報告を参考に、生葉を 85°C 以上の熱湯で煮出して水溶性のインジカン溶解させた液に、炭酸水素ナトリウムと、自然乾燥葉から得られた酵素 (牛田と川崎 2001) を入れ、染色を行った。また、酢酸インドキシルを用いた実験の結果によれば、多くのインジルビンを生成させるために、必ずしも 85°C といった高温にする必要はない (Fig. 4) と考えられるので、液温の上限を 60°C 程度にすることで夾雑物の染着を抑制した。酵素の供給源が自然乾燥葉という形であるので液中に出てきにくく、そのうえ弱アルカリ性という条件のため酵素反応が抑えられ、反応に 3~6 時間と長い時間を要したが、タデアイの煮染めによっても絹に対してインジルビンの色を鮮やかに染色することができた (Fig. 9)。

ここでのタデアイの煮染めは、インジカンが存在する液を酵素が失活しない程度の弱アルカリ性にして熱をかけることにより、インジルビンを多く生成させ、それを染色したものであり、繊維内部でのインドキシルの酸化によるインジルビンの生成と、液中で生成して分散しているインジルビンの高温での染着の 2 種類の染色が行われているものと推察される。

なお、これとは別に、アキヤマ (1997) はタデアイの生葉を用いた煮染めで、アルカリなどの薬品類は一切用いないで赤紫色に染色されることを報告している。アキヤマが行ったタデアイの煮染めによる赤紫色染色布から色素を DMSO で抽出し、HPLC で分析を行ったところ、インジゴおよびそれを上回る量のインジルビンが染色されていた。インジゴに対するインジルビンの生成割合が低くても、染色に必要なだけのインジルビンの絶対量があれば、分散したインジルビンが染色できる。しかし、タデアイの生葉を水に入れ、熱をかけるだけではインジルビンは僅かにしか生成しないので、大量の葉を小さな浴に詰め込んだことによる酸素不足の状態や、あるいは生葉が半ば発酵状態になり、そこから得られた生葉の液の pH がアルカリ性に傾いた状態が、インジルビンの生成を促進したことも考えられるが、その詳細については今後の検討が必要である。

4. 結 語

リュウキュウアイは、生葉染めを 60°C 以上の高い温度で行うことでインジルビンが染色されることが知られていたが、今回その要因の解明を試みた。

インドキシルの酸化が pH 8~9 の弱アルカリ性下で起こる場合、その酸化時の温度が高いほど多くのインジルビンが生成するということが明らかになった。リュウキュウアイの生葉の液は pH 8~9 の弱アルカリ性であるので、そこに熱が加わることによりインジルビンの生成が促進される。その生成が繊維内部で起こることによる染着に加え、液中で生成したインジルビンが繊維内部に浸透して染着する、2 種類の染色プロセスによってインジルビンの染色が行われたと考えられる。

一方、インドキシルの酸化が pH 5~6 の中性付近で起こる場合、酸化時の温度を高くしてもインジルビンはほとんど生成しなかった。タデアイの生葉液は pH 5~6 の弱酸性であり、煮染めで紫色に染まらない。しかし、この生葉液を弱アルカリ性にすれば、熱をか

藍の生葉の煮染めでインジルビンによる紫色が染色される要因

けることによって多くのインジルビンを生成させることができ、煮染めによる赤紫色の染色が可能となった。

引用文献

- アキヤマセイコ (1997) 藍草の煮染め方法, 染織 *α*, No. 196, 46-49
 神崎夏子, 小俣由美 (1997) 布を変えて行う藍のたたき染め, 化学と教育, **45**, 287
 塩本哲哉 (1989) リュウキュウ藍は島の色・語りの色・恋人の色, 染織 *α*, No. 105, 47-51
 高木 豊 (1996) 藍の生葉染め基礎知識入門, 染織 *α*, No. 182, 18-23
 高橋誠一郎 (1995) インド藍で染める鮮明な赤色, 染織 *α*, No. 170, 64-67
 辻合喜代太郎, 渡口文子 (1973) 藍染の系譜, 染織と生活,

No. 1, 30

- 牛田 智, 川崎充代 (2001) インジカンを保持した状態での藍の葉の保存とその染色への利用, 家政誌, **52**, 75-79
 牛田 智, 太田真祈 (1995) すくも中に含まれる赤色色素の抽出と分析, 家政誌, **46**, 1167-1171
 牛田 智, 谷上由香 (1998) 藍の生葉染めにおける絹の赤紫染色の条件, 家政誌, **49**, 1033-1036
 牛田 智, 谷上由香, 太田真祈 (1998) 藍の生葉染めの過程におけるインジルビン生成の条件, 家政誌, **49**, 389-395
 山崎青樹 (1975) 藍染, 染織と生活, No. 10, 89-91
 山崎青樹 (1987) 『続草木染染料植物図鑑』, 美術出版社, 東京, 250-251
 吉松茂信 (1988) 蓼藍の煮藍染め, 染織 *α*, No. 92, 44-47