

[平成13年度共同研究報告]

藍色素異性体の生成について

城 崎 英 明
大 谷 正 幸

1. はじめに

まず、この共同研究を始めるに至った経緯について記そうと思う。

それは2000年の12月、ラックの染色調査のために訪れたラオスの首都ビエンチャン郊外にある染織工房での体験から始まる。「カンチャナ」というその工房は、天然染料による糸染めはもちろんのこと、浮織・縫取織による多色の華やかな伝統的模様を織り出す工房として日本でも知られている工房である。ラックの染色の実演後、私（城崎）は傍らの藍瓶が気に入り、持参した縮緬の白生地を染めさせていただいた。すると、なんと綺麗な紫色が染まったのである。さらに驚いたことに、ビエンチャン市街にあるカンチャナの直営店には、藍だけを用いて、ブルー、グリーン、バイオレット、グレー、ブラウンなど、多くの色を染め出し、みごとに織り上げたものが置かれていたのである。（図1）

この体験は、これまで染めに携わってきた私（城崎）にとって、衝撃的な出来事であった。それが藍色素の異性体なるものであることはすぐにわかったが、これほどまでに美しく多彩な表現が可能であるとは、それまで思いもよらなかったからである。藍の染め色が赤味を帯びることや鈍くグレーがかかる現象はしばしば起こることではあるが、日本では、それらは不上がりの原因ともなるマイナスのイメージが強く、それらの異性体が生成されるような種々の条件・状況は避けて通るべきものとされてきたのである。ところが、ラオスでは、積極的に藍だけを用いた多色の染色が行われていたのである。

また、カンチャナにて紫色を染め出したその藍瓶

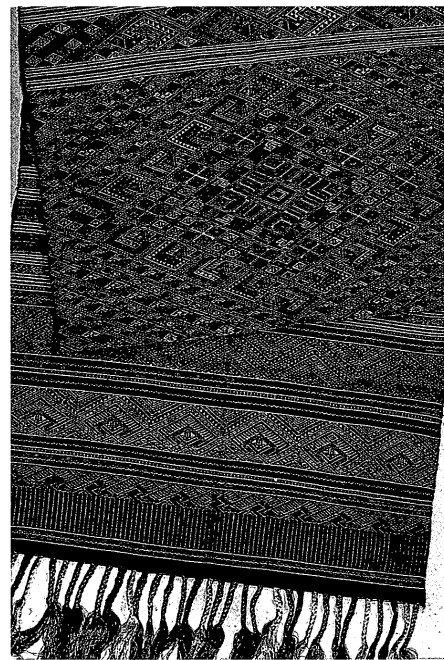


図1 カンチャナ工房の伝統的肩掛け布
藍染縫取織・浮織

の染液の pH を測定すると、日本におけるそれよりもはるかに低い数値を示し、染浴の状態も発酵が進んで色素が還元している状態とは思えないものであった。そのような pH で、なぜ腐敗が進まないのか、また、藍建てにはどのような材料が使われているのか、といった多くの疑問を抱き、化学的に解明できないものか、と考え始めたことがこの研究に着手するきっかけとなったのである。

そして平成13年度、染織を専門とする私（城崎）と化学を専門とする大谷講師との共同研究として本研究が採択され、本研究が着手されることとなった。

本論文では、とりわけインジゴの異性体であるイ

ンジルビンの生成・染色を目的として沖縄にて実施した実験の結果、および、藍の染色に関する現地調査としてタイ・ミャンマー国境地域に居る山岳民族（カレン族）を調査した結果を報告する。

2. 実験と考察

藍の異性体に関する過去の研究例は少なく、追試実験的検証が必要であると考えられた。そこで、これまでの報告例¹⁻³に倣った実験として、藍の煮染め¹による染色変化の確認と牛田らによって報告されているアルカリ前処理法^{2,3}による染色を試みた。そして、藍色素異性体であるインジルビンの生成メカニズムの観点から有効と考えられるイサチン前処理法を本研究で開発した。

実験には、ラオスでも使われていた琉球藍を用いた。そのため、琉球藍の刈り取り時期に合わせて、まだ梅雨が明け切らない6月の沖縄へと出向き、現地での生葉染めによる実験を行った。なお、琉球藍の生葉は、伊野波工房（本部町伊豆味）の厚意により提供していただいた。

・煮染めによる染色変化について

藍の煮染めでは、藍から抽出される成分の化学変化に伴ってブルー、グレー、ブラウンなど複数の発色が得られるとの報告例¹がある。

そこで、琉球藍の生葉（400g）を刻んだものを水（4ℓ）に加え、煮出しながら、染浴の温度帯お

よび沸騰後の煮出し時間による染色変化を調べた。染色は、染浴中に可染試料縮緬（4g）を20分間浸漬することにより行い、染色後、縮緬を水洗・風乾した。なお、水分蒸発量を補うために、適宜水を加えて染液の全量を一定容に保った。

得られた染色結果を図2に示す。淡い青色から紫、茶色へと変化し、煮出し温度および沸騰後の煮出し時間による抽出成分の化学反応に伴う染色変化が確認された。藍の赤色異性体であるインジルビンの生成に伴い、いくらか紫がかかった染色を確認することはできたものの、既報告¹においても指摘されているように、赤紫色の染色については再現性に関する難点が伴うように思われた。

・アルカリ前処理法による染色

前節に記したように、藍の煮染めによる赤紫色の染色には再現性の問題が付きまとうが、最近、武庫川女子大学の牛田らは、染色に用いる絹を予めアルカリ処理すること、および、生葉からの色素前駆成分の抽出にアルコール水溶液を用いることで、ピンク色の染色が可能になることを報告^{2,3}している。

そこで、予め縮緬を5%ソーダ灰水溶液および灰汁に10分間浸漬し、乾燥させたものを可染試料として、また、琉球藍の生葉（120g）を刻んだものから20%エタノール水溶液（1.2ℓ）中で色素前駆成分を抽出（10分間の揉み出しと20分間の放置）した溶液を染液として、染色を試みた。染色時間は20分間とし、染色後、縮緬を水洗・風乾した。

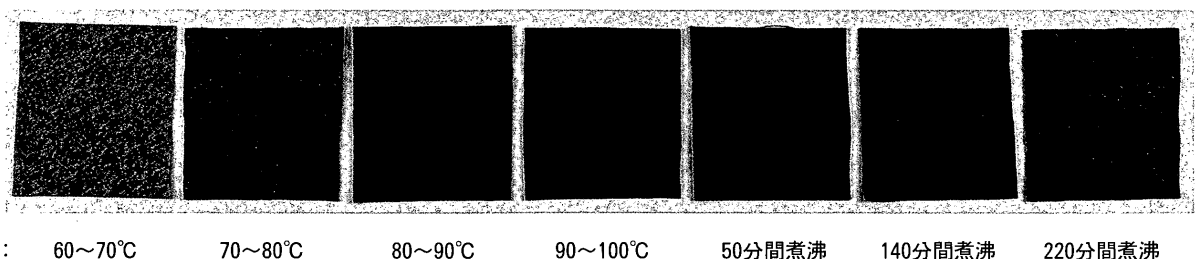


図2 煮染めによる染色の変化

得られた染色結果を図3に示す。図3に示すように、染色条件に応じて、異なる染色結果が得られた。常温での染色と比べて、染浴を60~70℃および70~80℃に保った場合では、インジルビンの生成に伴って、いくらか赤味を帯びた紫色の染色が確認された。

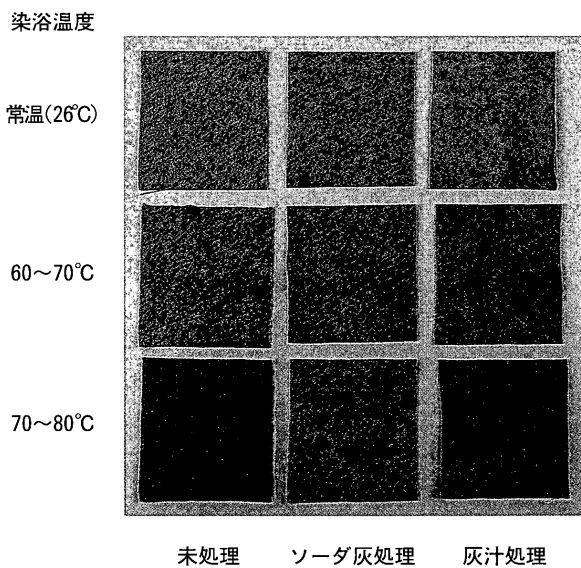


図3 アルカリ処理法による染色結果

・イサチン前処理法による染色(1)

図4に示すように、藍の生葉染めにおける主要な化学反応は、藍の生葉からの抽出液に含まれるインドキシルの酸化反応⁴と考えられる。インドキシル2分子による酸化反応が進行すると、藍色の素となるインジゴが生成する。また、インドキシルの酸化生成物であるイサチンとインドキシルとが反応すると、赤色を呈する異性体インジルビンが生成する。

したがって、可染試料に予めイサチンを吸着させておくことで、藍の生葉から抽出されるインドキシルと吸着イサチンとの反応が進行し、効率よくインジルビンの生成すなわち赤色の染色が促されることが期待される。

そこで、予め縮緬を1%イサチンのエタノール溶液に10分間浸漬し、乾燥させたものを可染試料として、また、琉球藍の生葉(120g)を刻んだものから20%エタノール水溶液(1.2ℓ)中で色素前駆成分を抽出(10分間の揉み出しと20分間の放置)した溶液を染液として、染色を試みた。染色時間は20分間とし、染色後、縮緬を水洗・風乾した。

得られた染色結果を図5に示す。常温における染色では、イサチンとインドキシルの反応はほとんど進行しないが、染浴を60~70℃および70~80℃に保った場合では、予め可染試料に吸着したイサチンと藍

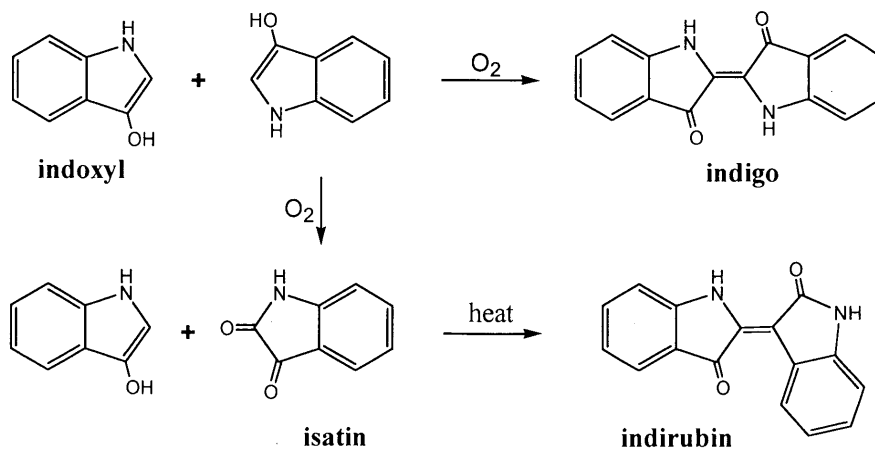


図4 インジゴおよびインジルビンの生成メカニズム

の生葉に由来するインドキシルの反応が進行し、インジルビンの生成に伴う赤紫色の染色が確認された。

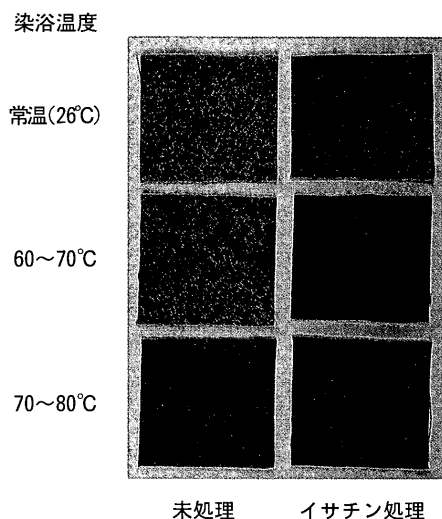


図5 イサチン前処理法(1)による染色結果

・イサチン前処理法による染色(2)

前節のイサチン前処理法(1)では、藍の生葉からの色素の前駆体成分の抽出にアルコール水溶液を用いたが、イサチンはアルコールに可溶であるために、アルコールの使用は好ましくない。

そこで、琉球藍の生葉(200g)を刻んだものから2ℓの水中で色素の前駆成分を抽出(10分間の揉み出しと20分間の放置)した溶液を染液として、染色を試みた。染浴温度を約80℃に保ち、20分間の染色を行い、染色後、縮緬を水洗・風乾した。この実験では、ソーダ灰または酢酸を添加して、染液のpHが及ぼす染色への効果を調べた。

染色結果を図6に示す。酸性では、赤色の染色はみられなかったが、中性の染液を使った染色では、インジルビンの生成に伴う非常に鮮やかな赤紫色の染色が確認された。

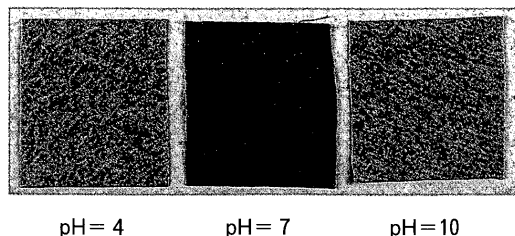


図6 イサチン前処理法(2)による染色結果

上に記してきたように、藍は条件次第で多色の染色を可能とする、優れた植物なのである。また、本研究では、とりわけ藍色素異性体のインジルビンの生成を目的として取り組んできたが、ここで得られた知見は、藍を用いた新規な赤紫色の染色技法であることに加え、インジルビンの合成法の改良としての意義をも有している。赤色色素インジルビンの工業的な生産は非常に高コストとなるために、ほとんど行われていないというのが実情である。近年、インジゴへの紫外線照射による光異性化反応を利用したインジルビンの生成が報告⁵されているが、それは非常に長期間を要する手法であり、本研究で開発されたイサチン前処理法はインジルビンを得るまでの時間の大幅な短縮を可能としている。

なお、本研究では合成イサチン(和光純薬)を用いたが、イサチンは藍由来のインドキシルの酸化方法を工夫することによって生成可能と考えられ、また、天然にはプルーンに含有されていることも知られており、本研究により得られた知見は、天然物のみを用いた赤色の染色あるいはインジルビンの合成という技術的応用への足がかりを与えているとも言える。

3. タイ山岳民族カレン族における藍染めに関する現地調査結果

藍の異性体を用いた染色はラオス固有の技術なのか、という関心からタイとミャンマーの国境付近の山岳民族として最多数派であるカレン族の藍染めに関する現地調査を行った。

結果として、今回調査したカレン族は様々な草木染めの技術を有しているものの、カレン族にはラオスで試みられているような藍の異性体を用いた染色技術をみることはできなかった。しかしながら、このことはラオスにおける藍の異性体を用いた染色の特異性を際立たせる結果であった。

では、なぜラオスでは藍の異性体による、多色の染色が生まれてきたのだろうか。

そのひとつの大きな要因として、ラオスは古くから絹織物の産地であり、絹糸を主に染めてきたことにあると考えられる。他方、カレン族が住むタイ・ミャンマー国境地域は木綿中心の染めが行われており、絹染めの技術があまり発達しなかった。また、絹という繊維素材は木綿や麻を染める時のような限られた染浴条件でなくとも十分に染色可能な優れた染色性を有しているのだが、日本では、藍は主として木綿や麻を染めるのに使われ、強アルカリ性条件の強い還元状態にある藍の染液が絹や羊毛といったものを染めるには相応しくないものとされてきた。それゆえ、英国の化学者アトキンソンがかつて日本の藍染めを“Japan Blue”と評しこそすれ、日本においては藍の異性体による染色は技術的に確立されたと言えるほどに広まっていなかった。

4. おわりに

ラオスで偶然見つけた、藍だけを用いた多色染色への興味から本研究は始まったが、ラオスにおける異性体による染色技術の全貌が解明されたわけではなく、興味は尽きない。天然の限られた材料だけで多くの色を染め出せる技術を保持することは、資源・エネルギー問題が叫ばれる今日、将来における有用性を保持することでもあると考える。また、インジルビンは鮮やかな赤色染料であるが、それは漢方薬「青薫」の薬効成分として免疫活性を高めることが知られている物質でもあり、本研究の成果が他分野における研究展開の一助ともなれば幸いである。

謝辞

本研究は、金沢市より平成13年度共同研究委託料の交付を受けて遂行された。本研究を遂行するにあたり、下記の皆様には大変お世話になりましたことを心より感謝いたします。

伊野波盛正氏（伊野波藍工房／沖縄県）

佐久間祐児氏（通訳・ガイド／チェンマイ在住漆芸家）

瀧澤久仁子氏（チェンマイ在住染色作家）

Bunrin Thongdeelert 氏（Antique Shop PA KER YAW, Chiang Mai）

カンチャナ染織工房の方々（ビエンチャン市内）

参考資料

- 1 アキヤマセイコ, 染色 α , 196 (1997) 46.
- 2 牛田智, 染色 α , 225 (1999) 64.
- 3 牛田智, 谷上由香, 日本家政学会誌, 49 (1998) 103.
- 4 <http://www.unb.br/iq/labpesq/qo/olv/about.htm>
- 5 公開特許広報(A), 特開平11-181314

(きざき・ひであき 染織)

(おおたに・まさゆき 化学)

(2001年10月31日受理)