

# 天然染料の染色性に関する研究（第27報）：ジカルボン酸添加による動物染料コチニール抽出液の分光的研究

著者名(日)	榎野 悦子, 高山 彩夏
雑誌名	共立女子短期大学生生活科学科紀要
巻	55
ページ	43-57
発行年	2012-02
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1087/00002572/">http://id.nii.ac.jp/1087/00002572/</a>



## 天然染料の染色性に関する研究 (第27報)

### — ジカルボン酸添加による動物染料コチニール抽出液の分光的研究 —

檜野悦子・高山彩夏

#### Studies on the Dyeing Properties of Fibers by Natural Dyes (XXVII) — Studies on the Extracted Solution of Animal Dye Cochineal by Addition of Various Dicarboxylic Acid from Spectroscopic Procedure —

*Etsuko KASHINO and Ayaka TAKAYAMA*

Cochineal colorants is an animal dye of insect, it is safe to use in life. As a fundamental study on the rational dyeing fibers by Cochineal dye, in initial each pH by addition of various dicarboxylic acid when Cochineal colorants were extracted from *Coccus cacti* of dried insect with a state of standing at 10-25 °C were investigated by means of the absorbance ( $-\log T$ ) and maximum absorption wave length (nm). Six dicarboxylic acid additives agents of oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid were used. The initial pH were prepared for from pH2.0 to 4.0 by these additives agents, but the initial pH by succinic acid were prepared for from pH2.2 to 4.0.

The absorbance of Cochineal extraction in initial pH2.0~4.0 by addition of six dicarboxylic acids for 1~7 days were low, but it in initial pH3.2~4.0 by addition of six dicarboxylic acids for 21~56 days were high. The extracted solution of Cochineal in initial pH3.6~4.0 by addition of six dicarboxylic acids for 1~7 days had the addition effect, because the addition by six dicarboxylic acids were higher absorbance than those by water only. The maximum absorption wave length of visible spectrum of Cochineal extraction in initial pH2.2~4.0 by five dicarboxylic acids excepting succinic acid for 42 days were shifted to longer wave length. And, the initial pH by five dicarboxylic acids changed acidic ~neutral, the neutral pH agreed with that shifted to longer wave length of the maximum absorption wave length.

### I. 緒 言

天然染料の中で植物染料には、非常に多種類のものが存在している。しかし、天然染料の中の動物染料は極めて少なく、コチニール色素は貴重な動物染料である。コチニール色素はメキシコ原産のカイガラムシ科エンジ虫 (*Coccus cacti* L) コクスカクチの虫体に存在する色素であり、赤色から赤紫色系に染色できる

色料である。中南米のメキシコ、グアテマラ、スペインのカナリア諸島などの砂漠地帯にみられるサボテン科のベニコイチジク (*Nopalea coccinellifera*) 等に放養して増殖しており、産卵前に少し残して捕獲され、窯で加熱殺虫された後、乾燥虫体として輸出されているが<sup>1)</sup>、天然物であるためにその収量は限定されているので、極めて貴重で高価な着色料である。日本では海外物産品の入手しにくい時代が長く続き、

日本でのコチニールの染色はほとんど行われていない。またコチニール染色に関する文献も極めて少ない。これまで筆者らは、コチニール染色を合理的に行うことを目的として、その基礎データを得るためにコチニール抽出におよぼす種々なる添加剤の種類やその効果、抽出時の初期値 pH の条件や加温の有無、酸添加による抽出後の長期保存等、またコチニール色素の主成分であるカルミン酸溶液への酸の添加による色相への影響を検討してきた<sup>2-10)</sup>。天然物であるコチニールは、放養飼育及び採取量に厳しい限度があるため、有効にコチニール色素を獲得することが必要であると考えられる。

本研究では、既報<sup>10)</sup>の経目的な測色による色彩学的手法の結果を踏まえて、コチニール抽出時における各種ジカルボン酸添加量(初期 pH 値)による変化を分光的に測定し、初期 pH 値変化の状況と合わせて詳細に検討を行った。

## II. 実験材料

コチニール色素抽出用のコクスカクチは、コチニール乾燥虫体(田中直染料店より購入)を用いた。添加剤としてのジカルボン酸には、シュウ酸(HOCCOOH)(Oxal.a.)、マロン酸(HOOCCH<sub>2</sub>COOH)(Malo.a.)、コハク酸(HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)(Succ.a.)、マレイン酸(HOOCCHCHCOOH)(Male.a.)、リンゴ酸(HOOCCHOHCH<sub>2</sub>COOH)(DL-M.a.)、酒石酸(COOHCHOHCHOHCOOH)(Tart.a.)の試薬特級又は一級(和光純薬)を溶解及び希釈して使用した。

溶液の調整、その他の実験には、イオン交換後に蒸留した蒸留水を用いた。

## III. 実験方法

### 1. コチニール色素の抽出方法

コチニール色素を抽出するための抽出用溶液の初期 pH 値は、pH2.0~4.0を0.2ごとに区切って設定し、それぞれのジカルボン酸を用いて

pH 調整を行った。ただし、コハク酸添加の場合は初期値 pH2.0を作成できなかったため、測定値は未記入である。容量100mlの共栓付三角フラスコに抽出用溶液50mlを入れ、デシケーター中に保管したコチニール乾燥虫を精秤して加え、コチニール乾燥虫と抽出液の割合を10g/Lの一定にして抽出を行った。抽出環境は、室温(10~25℃)の実験室内での日常生活時間の蛍光灯の下で、静置状態にて1~56日間抽出した。なお、比較のために、ジカルボン酸無添加の場合(蒸留水のみ)の抽出液でも抽出を行った。実験の繰り返し数は3~6回である。

### 2. コチニール色素抽出液の吸光度測定

分光光度計を用いて抽出日数ごとに、50倍希釈したコチニール抽出液の可視部最大吸収波長λmax.(nm)と吸光度を測定した。

### 3. コチニール色素抽出用溶液及び抽出後の pH 測定

コチニール色素抽出溶液及び抽出後の溶液の pH は、pH メーター(日立ホリバーM-5)を用いて25℃で測定した。

## IV. 実験結果及び考察

### 1. コチニール抽出液の吸光度に及ぼすジカルボン酸添加による初期 pH 値の影響

ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸の6種類を用いて、それぞれのジカルボン酸について pH2.0~pH4.0の間を0.2ごとに区切って11種類の初期 pH 値を設定した。ただし、コハク酸添加の場合は初期値 pH2.0を作成できなかったため、測定値は未記入である。この各ジカルボン酸添加による初期 pH 値の異なる11種類のコチニール抽出溶液50mlをそれぞれ共栓付三角フラスコに入れ、コチニール乾燥虫を精秤して濃度一定(10g/L)となるように加え、室温(10~25℃)の日常的な蛍光灯下で静置状態において、1、4、7、14、21、28、42、56日

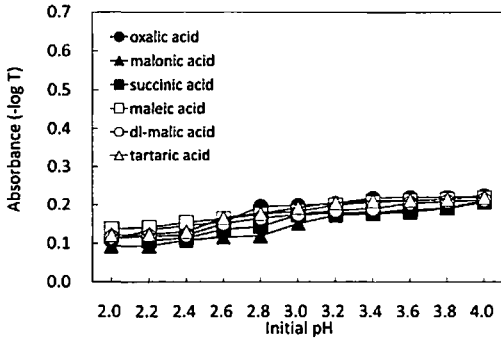


Fig.1 Effect of initial each pH (2.0~4.0) on extract of Cochineal by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive after 1day (10-25℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

間抽出したときの cochineal 抽出液の吸光度を 50 倍に希釈して 490nm で測定した。Fig.1~6 は、1, 7, 21, 28, 42, 56 日間抽出したときの各種ジカルボン酸添加による初期 pH 値と吸光度の関係を示している。Fig.1 は各種ジカルボン酸による初期値 pH2.0~pH4.0 における 1 日抽出後の cochineal 抽出液の吸光度を示し、いずれのジカルボン酸添加の場合においても、初期値 pH2.0~pH4.0 へと初期 pH 値が中性側へと上昇するにつれて吸光度は少し高くなり、cochineal 抽出液の色素濃度が高くなる。そして、ジカルボン酸の種類では、シュウ酸添加による

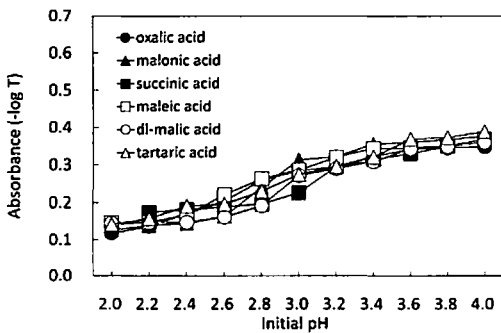


Fig.2 Effect of initial each pH (2.0~4.0) on extract of Cochineal by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive after 7days (10-25℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

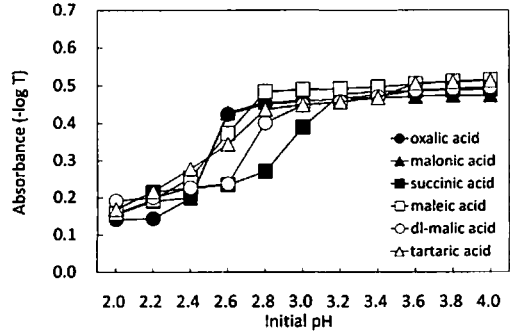


Fig.3 Effect of initial each pH (2.0~4.0) on extract of Cochineal by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive after 21days (10-25℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

初期値 pH4.0 が比較的高い吸光度である。Fig.2 は、Fig.1 と同様に 7 日抽出後の cochineal 抽出液の吸光度測定結果である。Fig.1 の 1 日抽出と比較すると、各ジカルボン酸添加の初期値 pH2.0~pH4.0 のすべてにわたって吸光度は上昇している。初期 pH 値が中性側へ移行すると次第に吸光度は上昇し、酒石酸添加による初期値 pH4.0 の場合が比較的高い吸光度である。Fig.3 は同様に 21 日経過後の cochineal 抽出液の吸光度測定結果である。Fig.2 と同様に各ジカルボン酸添加による初期値 pH2.0~pH4.0 において吸光度は上昇し、cochineal 色素が多く抽出されていることが認められる。21 日抽出において最高の吸光度を示したのは、マレイン酸添加による初期値 pH4.0 であり、初期値 pH2.8~pH4.0 で特に急速に高い吸光度となっている。次に高い吸光度を示したのは、酒石酸添加による初期値 pH4.0 であり、初期値 pH2.8~pH4.0 で急速に高い吸光度である。これらとほぼ同様な挙動を示したジカルボン酸の種類は、シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸添加であり、コハク酸添加では、初期値 pH3.2~pH4.0 において高い吸光度となることが認められる。Fig.4 は、同様に 28 日抽出後の cochineal 抽出液の吸光度測定結果である。Fig.3 よりもすべてのジカルボン酸添加による初期値

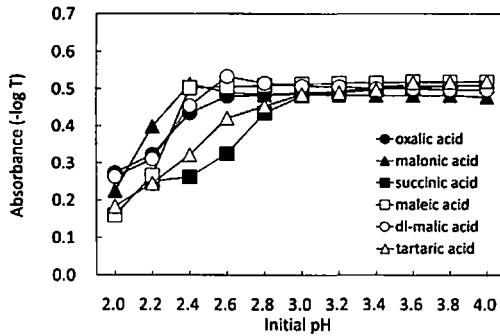


Fig. 4 Effect of initial each pH (2.0~4.0) on extract of Cochineal by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive after 28days (10~25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

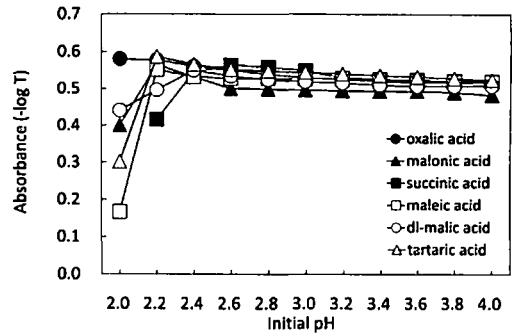


Fig. 5 Effect of initial each pH (2.0~4.0) on extract of Cochineal by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive after 42days (10~25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

pH2.0~pH4.0において、吸光度の上昇が認められる。しかし、リンゴ酸添加では、初期値 pH2.6において28日抽出での最大値吸光度を示した後、初期値 pH4.0までゆるやかに少し低下し、マロン酸添加でも初期値 pH2.4において、28日抽出でその次の最大値吸光度となった後、初期値 pH4.0まで吸光度がゆるやかに少し低下する傾向が認められる。一方、Fig. 3の21日抽出で低い吸光度であったシュウ酸添加による初期値 pH2.0~pH2.4についてみると、Fig. 4の28日抽出では吸光度が急速に高くなっている。また、マレイン酸添加の場合は、初期値 pH2.0での吸光度の上昇は極めて少ないが、初期値 pH2.2~pH2.4では大きく吸光度は上昇する。コハク酸添加の場合では、Fig. 3において吸光度の大きな上昇は初期値 pH3.0で出現しているが、Fig. 4では初期値 pH2.8で出現し、初期値 pH4.0までゆるやかに上昇することが認められる。また、酒石酸添加について Fig. 3では初期値 pH2.0~pH2.8において急速に吸光度の上昇が認められ、その後初期値 pH4.0までゆるやかに少し高い吸光度となるが、Fig. 4では初期値 pH2.0~pH3.0において急速に吸光度が上昇し、その後、初期値 pH4.0までゆるやかに少し高い吸光度となることが認められる。Fig. 5は、同様に42日抽出後のコチニール抽出

液の吸光度測定結果である。42日抽出における最高吸光度は、Fig. 4の28日抽出では極めて低い吸光度であった酒石酸添加による初期値 pH2.2であり、初期値 pH4.0まで吸光度はゆるやかに少し低下する。次に高い吸光度であるのは、シュウ酸添加の場合であり、28日抽出では初期値 pH2.0は、まだ低い吸光度であったが、42日抽出では極めて高い吸光度であり、42日抽出ではじめて初期値 pH4.0までゆるやかに少し低下することが認められる。マレイン酸添加の場合は、酒石酸添加の場合とほぼ同様の挙動であり、42日抽出ではじめて、初期値 pH2.2~pH4.0でゆるやかな吸光度の低下となる。一方、マロン酸添加の場合は、28日抽出ですでに初期値 pH2.4~pH4.0における吸光度の低下が認められており、42日抽出においても同様の挙動を示している。またリンゴ酸添加では、42日抽出の初期値 pH2.4で高い吸光度となり、その後、28日抽出と同様に初期値 pH4.0までゆるやかな少しの吸光度低下となることが認められる。コハク酸添加では、42日抽出で初期値 pH2.4で高い吸光度となり、42日抽出ではじめて、初期値 pH2.4~pH4.0においてゆるやかな吸光度低下となることが認められる。Fig. 6は、同様に56日抽出後のコチニール抽出液の吸光度測定結果である。56日抽出で最も高い吸光度は、

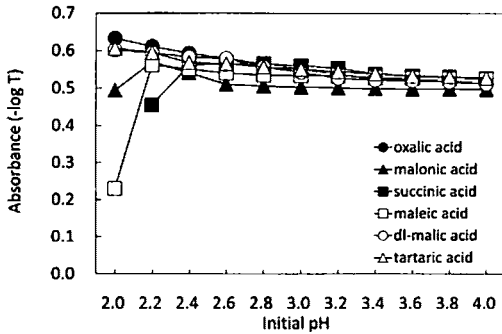


Fig.6 Effect of initial each pH (2.0~4.0) on extract of Cochineal by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive after 56days (10~25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

シュウ酸添加による初期値 pH2.0であり、Fig.5の42日抽出と同様に初期値 pH4.0まで吸光度はゆるやかに少し低下することが認められる。次に高い吸光度を示すジカルボン酸は、酒石酸とリンゴ酸であり、初期値 pH2.0の場合である。マロン酸及びマレイン酸添加による初期値 pH2.0の吸光度は、42日抽出の場合よりも上昇を示すものの、高い吸光度ではなく、初期値 pH2.2において、極めて高い吸光度となる。マロン酸添加及びマレイン酸添加では初期値 pH2.2において最高吸光度を示し、その後初期値 pH4.0へと中性側に近づくにつれてわずかに吸光度は低下する。コハク酸添加による初期値 pH2.2の吸光度は、42日抽出の場合よりも高い値であるが、コチニール色素がまだ抽出される可能性があり、初期値 pH2.4において、極めて高い吸光度を示す。コハク酸添加の場合の最高吸光度を初期値 pH2.4で示した後、初期値 pH4.0へと少し低下する傾向が認められる。

以上の結果から、コチニール抽出液の吸光度に及ぼすジカルボン酸添加による初期 pH 値の影響は、抽出用溶液の初期 pH 値とジカルボン酸の種類及び抽出日数とにより異なることが判明した。即ち、1日～7日抽出では、全体的に吸光度は低く、初期値 pH2.0よりは初期値 pH4.0の方が吸光度が高い傾向を示し、ジカル

ボン酸の種類によるコチニール抽出液の吸光度への影響は少ないことが認められた。21日抽出になると、ジカルボン酸の種類によって初期値 pH2.0～pH3.0において吸光度が大きく異なるが、初期値 pH3.2～4.0では、ジカルボン酸の種類による吸光度への影響は少ないことが認められる。28日抽出におけるジカルボン酸の種類による吸光度変化は初期値 pH2.0～2.8において、21日抽出の場合よりもその差は大きくなり、初期値 pHの設定範囲は小さくなることが認められる。即ち、初期値 pH3.0～4.0でのジカルボン酸添加の種類による吸光度への影響は少ないことが認められる。42日抽出になると、さらにこの傾向は強くあらわれており、初期値 pH2.0～2.2の場合においては、ジカルボン酸の種類による吸光度の高低の差が著しくあらわれており、初期値 pH2.4～4.0の場合では、次第に吸光度の幅は広がって高い吸光度となる。また、56日抽出では、シュウ酸添加、リンゴ酸添加、酒石酸添加の場合には、初期値 pH2.0～4.0の全域で、高い吸光度を示し、ジカルボン酸の種類による吸光度の差は比較的少ないことが認められる。一方、マロン酸添加、マレイン酸添加の場合には、初期値 pH2.0においてまだ少し吸光度差があり、コハク酸添加では初期値 pH2.2において吸光度が低いことが認められる。

## 2. ジカルボン酸の添加効果に及ぼすコチニール抽出液の吸光度

各種ジカルボン酸の添加効果を見るために、蒸留水のみによるコチニール抽出を同時に行い、次の Fig.7～17に吸光度測定結果を示す。Fig.7は各ジカルボン酸をそれぞれ添加して、初期値 pH2.0に設定した場合（ただし、コハク酸添加の場合は初期値 pH2.0を作成できなかったため、測定値は未記入である）、及び蒸留水のみでの抽出の場合の吸光度測定結果である。各種ジカルボン酸による初期値 pH2.0において、蒸留水のみでの抽出と比較してみると、抽出日数の少ない時点ではジカルボン酸による

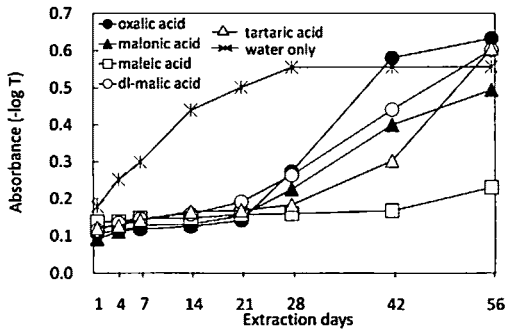


Fig.7 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH2.0 by oxalic acid, malonic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

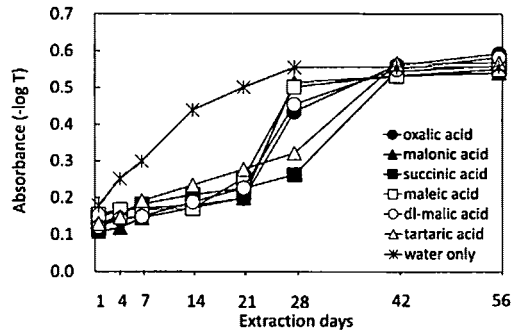


Fig.9 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH2.4 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

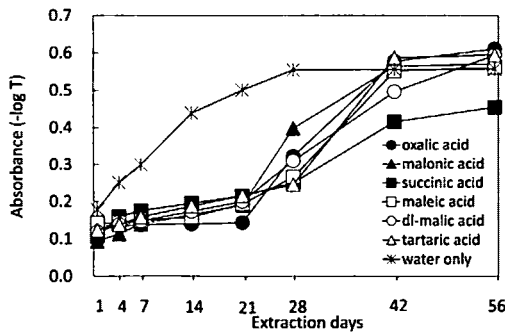


Fig. 8 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH2.2 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

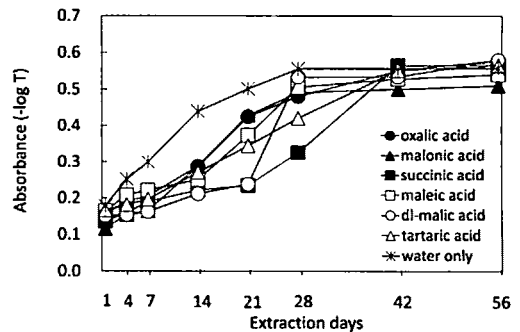


Fig. 10 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH2.6 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

初期値 pH2.0の設定では低い吸光度であり、蒸留水のみでのコチニール色素抽出の方がはるかに高い吸光度である。しかし、42日抽出でのシュウ酸添加や56日抽出でのシュウ酸添加、酒石酸添加、リンゴ酸添加の場合では、吸光度が蒸留水抽出よりも高くなり、添加効果が認められる。同様に Fig.8は初期値 pH2.2に設定、Fig.9は初期値 pH2.4に、Fig.10は初期値 pH2.6に設定した場合及び蒸留水のみでの抽出の場合の吸光度測定結果である。Fig.8、Fig.9、Fig.10のいずれの場合も、Fig.7と同様に1日～28日抽出までのジカルボン酸添加による吸光

度は蒸留水のみでの抽出による吸光度よりも低い値である。しかし、Fig.8の42日抽出での酒石酸添加やシュウ酸添加そしてマロン酸添加の場合は、蒸留水のみでの抽出による吸光度よりも高い吸光度であり、添加効果が認められる。また、56日抽出でもコハク酸添加を除く使用したすべてのジカルボン酸添加の場合において、蒸留水のみでの抽出よりも吸光度は高くなるので、添加効果が認められる。同様に Fig.9においても初期値 pH2.4の42日抽出では、酒石酸添加やシュウ酸添加の場合、そして56日抽出では、シュウ酸添加、リンゴ酸添加、酒石酸添加及びコハ

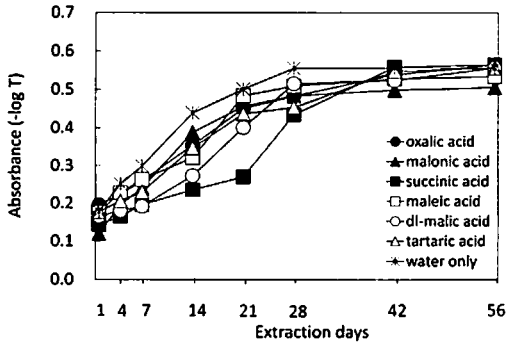


Fig. 11 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH2.8 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

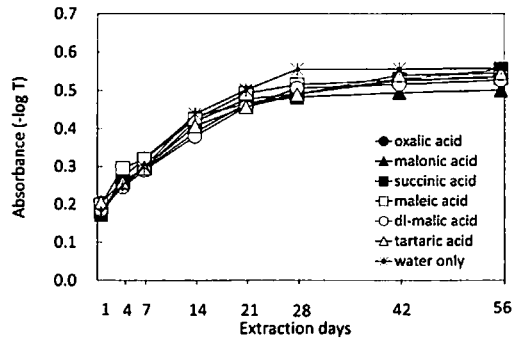


Fig. 13 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH3.2 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

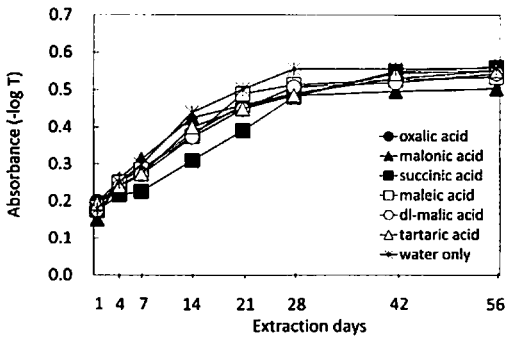


Fig. 12 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH3.0 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

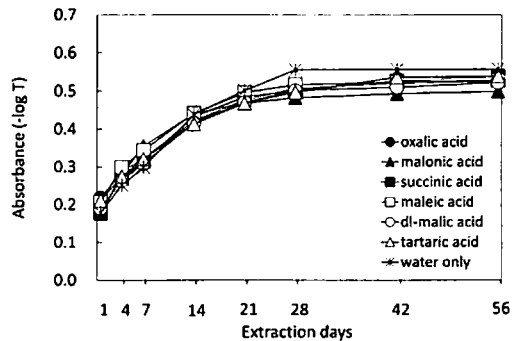


Fig. 14 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH3.4 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

ク酸添加で、添加効果が認められる。Fig. 10の初期値 pH2.6の42日抽出では、コハク酸添加の場合、そして56日抽出では、リンゴ酸添加、シュウ酸添加、コハク酸添加及び酒石酸添加で、添加効果が認められる。Fig. 11は初期値 pH2.8に、Fig. 12は初期値 pH3.0に設定した場合及び蒸留水のみでの抽出の吸光度測定結果である。Fig. 11は初期値 pH2.8であるが、42日抽出での添加効果が認められるのはコハク酸添加のみであり、56日抽出ではコハク酸添加とシュウ酸添加において添加効果が認められる。一方、抽出日数の短い1日抽出でもシュウ酸添加

の場合に添加効果が認められる。Fig. 12の初期値 pH3.0において42日抽出でのジカルボン酸添加による添加効果は認められないが、56日抽出では、コハク酸添加による添加効果が認められる。一方、抽出日数の短い1日抽出ではシュウ酸添加、酒石酸添加及びマレイン酸添加において添加効果が認められる。また、4日抽出では、マロン酸添加とシュウ酸添加で添加効果が認められる。Fig. 13~Fig. 17はそれぞれ初期値 pH3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0に設定した場合の吸光度測定結果であり、28日~56日抽出においてはいずれのジカルボン酸添加の場合も添



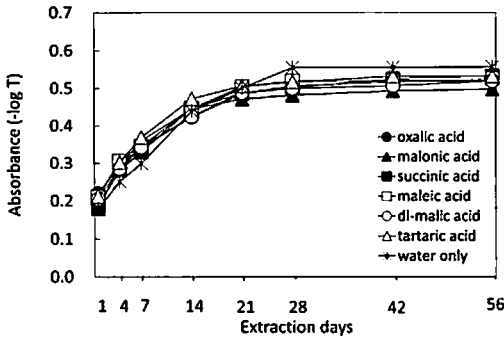


Fig. 15 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH3.6 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

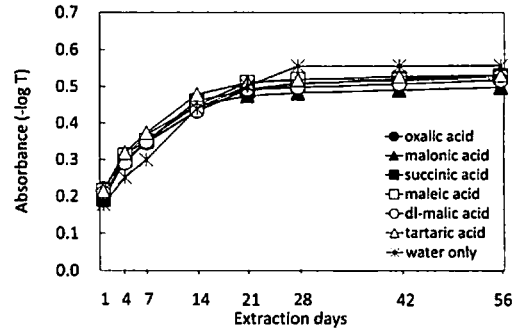


Fig. 16 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH3.8 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

加効果は認められない。Fig. 13の初期値 pH3.2において、1日抽出では、マロン酸添加を除くすべてのジカルボン酸添加で添加効果が認められる。4日抽出では、リンゴ酸添加を除くすべてのジカルボン酸添加で添加効果が認められ、7日抽出では、マロン酸添加とマレイン酸添加の場合に添加効果が認められた。Fig. 14の初期値 pH3.4における1日抽出では、マロン酸添加を除く使用したすべてのジカルボン酸添加で添加効果が認められ、4日～7日抽出では、使用したすべてのジカルボン酸添加で添加効果が認められる。そして14日抽出では、マレイン酸添加とマロン酸添加の場合に添加効果が認められるが、21日抽出以降においては添加効果は認められない。Fig. 15の初期値 pH3.6における1日～7日抽出では使用したすべてのジカルボン酸添加で添加効果が認められる。14日抽出では、酒石酸添加、コハク酸添加、マレイン酸添加及びマロン酸添加の場合に添加効果が認められ、21日抽出では、酒石酸添加とマレイン酸添加において添加効果が認められる。Fig. 16の初期値 pH3.8における1日～7日抽出では使用したすべてのジカルボン酸添加で添加効果が認められる。14日抽出では、酒石酸添加、コハク酸添加、マレイン酸添加及びマロン酸添加の場合に添加効果が認められ、21日抽出

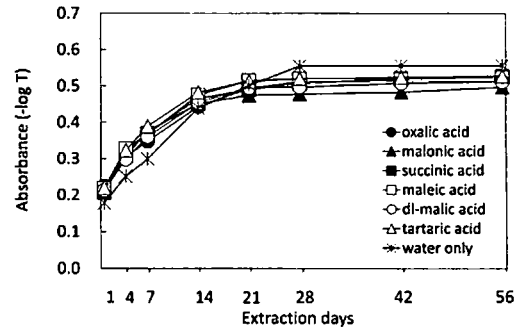


Fig. 17 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH4.0 by oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, dl-malic acid and tartaric acid additive (10-25°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

では、マレイン酸添加と酒石酸添加の場合に添加効果が認められる。Fig. 17の初期値 pH4.0における1日～14日抽出では使用したすべてのジカルボン酸添加で添加効果が認められ、21日抽出では、Fig. 16と同様のマレイン酸添加と酒石酸添加の場合に添加効果が認められる。

以上の結果から、ジカルボン酸の添加効果に及ぼすコチニール抽出液の吸光度については、初期 pH 値と抽出日数及び添加するジカルボン酸の種類によって異なることが認められる。初期値 pH2.0～2.6に設定の範囲及び抽出日数が

42日～56日抽出の場合に、初期 pH 値と抽出日数の42日抽出又は56日抽出のいずれかの組み合わせにおいて、使用したすべてのジカルボン酸の各種類について添加効果が認められる。また、初期値 pH2.8～3.0に設定の範囲では、抽出日数が42日～56日抽出の場合と1日～4日抽出の場合の長期間と短期間の両方と初期 pH 値の組み合わせにおいて、リンゴ酸を除く5種類のジカルボン酸の各種類について添加効果が認められる。そして、初期値 pH3.2～4.0に設定の範囲では、抽出日数が1日～21日抽出の場合に、初期 pH 値と抽出日数のいろいろな組み合わせにおいて、使用したすべてのジカルボン酸の各種類について添加効果が認められるが、28日抽出以降の長期抽出日数の場合には添加効果は認められない。

### 3. ジカルボン酸添加によるコチニール抽出液の初期 pH 値の変化と可視部最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ . (nm) の変化

コチニール色素の変化は、pH と関連して生ずることは知られており、酸性で赤橙色、中性で赤色、アルカリ性では赤紫色に変化する<sup>12)</sup>。しかし、その詳細な研究は行われていない。そこで、ジカルボン酸6種をそれぞれ添加したコチニール抽出液の初期 pH 値の経日による pH 値変化を検討するために、pH メーターを用いて pH 値を測定した結果及び抽出日数における可視部最大吸収波長  $\lambda_{\max}$ . (nm) を測定した結果を Table1-1 と Table1-2 に示す。比較のために蒸留水のみのコチニール抽出液についても示す。1日抽出では、いずれのジカルボン酸添加についても設定した初期 pH 値よりも高い pH 値となり、酸性～中性側へと変化していることが認められる。また、蒸留水のみによるコチニール抽出液の初期 pH 値は5.70であるが、1日抽出では4.72となって酸性側へ移行し、抽出日数が増大するにつれて少しずつ中性側へと次第に高くなり、56日抽出では7.54を示している。一方、使用したジカルボン酸添加の場合に

ついてみると、1日～21日抽出では初期 pH 値が高いほど pH 値は高い値へと変化し、酸性から中性へと移行する傾向が認められる。28日抽出では、シュウ酸添加による初期値 pH2.8において、リンゴ酸添加による初期値 pH3.6と pH3.8において最大値を示すが、その他のジカルボン酸添加の場合は、初期 pH 値が高いほど pH 値は高い値へと変化する傾向が認められる。42日抽出では、シュウ酸添加による初期値 pH3.0と pH3.2において、酒石酸添加による初期値 pH3.2において最大値を示すが、その他のジカルボン酸添加の場合は、初期 pH 値が高いほど pH 値は高い値へと変化する傾向が認められる。56日抽出では、シュウ酸添加による初期値 pH2.0において、マレイン酸添加による初期値 pH2.8において、リンゴ酸添加による初期値 pH3.0において、酒石酸添加による初期値 pH2.4において最大値を示すが、マロン酸添加及びコハク酸添加の場合は、初期 pH 値が高くなったり低くなったりしながら次第に pH 値は高い値へと変化する傾向が認められる。そしてジカルボン酸添加における pH 値変化を経日的にみると、いずれのジカルボン酸添加においても pH 値変化が経日と共に高くなり、酸性から中性へと移行する傾向が認められる。

一方、最大吸収波長  $\lambda_{\max}$ . (nm) についてみてみると、1日～7日抽出までの最大吸収波長  $\lambda_{\max}$ . (nm) は、大きな変化はなく、485～493nm の範囲内での移行である。しかし、14日抽出では、シュウ酸添加及びマロン酸添加による初期値 pH2.6～4.0において495～522nm であり、酒石酸添加による初期値 pH2.8～4.0において495～498nm となり、コハク酸添加による初期値 pH3.2～4.0において496～520nm であり、リンゴ酸添加による初期値 pH3.8～4.0において497～498nm となり、最大吸収波長  $\lambda_{\max}$ . (nm) の長波長側への移行が認められる。21日抽出では、シュウ酸添加、マロン酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH2.6～4.0において497～526nm でありリンゴ酸添

Table 1-1  $\lambda$  max. (nm) and pH(25°C) of extracted Cochineal solution in initial each pH by addition of dicarboxylic acid and water only at daily change of 1~14 days (10~25°C, 10g/L)

Days	Additives	Maximum absorption wave length/ $\lambda$ max. (nm)												
		pH of extracted Cochineal solution												
		2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	5.7	
1	water	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	493 4.72	
	Oxal. a.	493 2.31	491 2.63	491 3.03	491 3.38	493 3.66	491 3.93	480 4.08	493 4.24	491 4.28	493 4.32	493 4.36	—	
	Malo. a.	493 2.11	490 2.37	493 2.68	491 3.07	489 3.40	493 3.82	493 4.10	493 4.26	493 4.42	493 4.44	493 4.47	—	
	Succ. a.	—	491 2.42	490 2.65	490 2.93	490 3.18	493 3.50	493 3.73	493 3.98	493 4.20	491 4.32	493 4.39	—	
	Male. a.	490 2.24	490 2.53	491 2.93	491 3.32	489 3.71	491 3.92	493 4.16	493 4.27	493 4.29	491 4.32	493 4.40	—	
	DL-M. a.	489 2.14	491 2.35	491 2.61	490 2.89	488 3.17	488 3.55	493 3.83	493 4.05	491 4.22	493 4.28	493 4.32	—	
	Tart. a.	491 2.10	492 2.36	489 2.66	491 2.99	489 3.35	492 3.37	450 3.97	491 4.13	491 4.27	492 4.33	492 4.39	—	
	4	water	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	493 4.91	
		Oxal. a.	489 2.35	490 2.70	493 3.13	493 3.50	492 3.80	480 4.15	490 4.18	492 4.50	493 4.69	493 4.81	493 4.82	—
		Malo. a.	493 2.11	493 2.38	493 2.70	491 3.17	491 3.91	491 4.82	493 4.97	493 5.10	492 5.10	493 5.10	493 5.10	—
Succ. a.		—	490 2.43	490 2.68	492 2.98	491 3.24	493 3.50	493 4.26	493 4.70	493 4.96	493 5.05	493 5.09	—	
Male. a.		493 2.24	491 2.59	490 3.04	493 3.49	492 3.84	493 4.02	491 4.31	493 4.76	491 4.87	493 4.97	493 5.10	—	
DL-M. a.		491 2.15	491 2.36	491 2.64	493 2.94	491 3.25	491 3.87	493 4.09	493 4.40	493 4.76	493 4.83	493 4.99	—	
Tart. a.		489 2.11	489 2.36	493 2.68	490 3.03	491 3.43	491 3.84	491 4.00	493 4.34	493 4.85	493 4.97	493 5.02	—	
7		water	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	495 5.55	
		Oxal. a.	493 2.38	489 2.73	493 3.15	492 3.61	493 4.54	493 5.08	493 5.10	493 5.11	493 5.16	493 5.23	493 5.32	—
		Malo. a.	491 2.11	491 2.39	488 2.71	491 3.35	493 5.21	493 5.26	493 5.35	493 5.37	493 5.41	493 5.43	493 5.46	—
	Succ. a.	—	491 2.43	491 2.69	487 2.98	489 3.25	490 3.50	493 5.02	493 5.24	493 5.27	493 5.37	493 5.38	—	
	Male. a.	491 2.24	488 2.60	493 3.05	493 3.50	490 3.87	493 4.70	493 5.01	493 5.25	493 5.27	493 5.32	493 5.33	—	
	DL-M. a.	493 2.16	491 2.38	491 2.65	491 2.94	490 3.30	493 4.93	493 5.05	493 5.12	493 5.18	493 5.25	493 5.33	—	
	Tart. a.	491 2.11	491 2.36	488 2.68	488 3.03	493 4.48	493 5.19	493 5.21	493 5.30	493 5.32	493 5.47	493 5.47	—	
	14	water	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	496 6.03	
		Oxal. a.	490 2.41	490 2.75	488 3.15	522 5.56	496 5.57	496 5.66	495 5.66	495 5.72	497 5.73	500 5.86	497 5.87	—
		Malo. a.	489 2.13	490 2.41	491 2.80	500 5.61	500 5.79	520 5.88	498 5.93	520 5.98	520 5.99	520 6.01	520 6.06	—
Succ. a.		—	491 2.45	493 2.62	491 2.98	493 3.36	493 3.70	496 5.80	496 5.64	520 5.85	520 5.96	519 5.98	—	
Male. a.		490 2.29	493 2.65	491 3.14	491 3.73	493 4.90	493 5.33	493 5.39	496 5.72	496 5.75	496 5.78	495 5.83	—	
DL-M. a.		480 2.19	485 2.44	486 2.77	487 3.21	489 4.29	493 5.27	493 5.36	493 5.41	493 5.46	487 5.63	498 5.69	—	
Tart. a.		487 2.16	486 2.44	491 2.76	490 3.26	495 5.60	498 5.65	496 5.72	497 5.76	498 5.90	498 5.90	498 5.90	—	

加及び酒石酸添加による初期値 pH2.8~4.0において494~520nmとなり、コハク酸添加による初期値 pH3.0~4.0において500~527nmであり、最大吸収波長  $\lambda$  max. (nm) の長波長側への移行が認められる。28日抽出では、マロン

酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH2.4~4.0において501~528nmであり、シュウ酸添加及びリンゴ酸添加による初期値 pH2.6~4.0において501~527nmとなり、酒石酸添加による初期値 pH2.8~4.0において

天然染料の染色性に関する研究 (第27報)

Table 1-2  $\lambda$  max. (nm) and pH(25°C) of extracted Cochineal solution in initial each pH by addition of dicarboxylic acid and water only at daily change of 21~56 days (10~25°C, 10g/L)

Days	Additives	Maximum absorption wave length/ $\lambda$ max. (nm)												
		Initial pH	pH of extracted Cochineal solution											
			2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	5.7
21	water	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	520 6.52
	Oxal. a.	492 2.55	491 3.02	493 3.33	525 6.18	498 6.17	520 6.17	520 6.18	522 6.18	520 6.17	524 6.17	502 6.17	—	
	Malo. a.	489 2.16	493 2.89	488 3.20	520 5.71	520 6.01	526 6.19	525 6.31	526 6.34	526 6.38	525 6.43	526 6.44	—	
	Succ. a.	—	490 2.48	491 2.72	491 2.98	485 3.60	500 5.74	504 6.09	523 6.18	525 6.38	526 6.47	527 6.59	—	
	Male. a.	490 2.32	489 3.17	489 4.04	500 5.55	520 6.05	499 5.96	497 6.04	520 6.13	500 6.18	500 6.23	520 6.24	—	
	DL-M. a.	488 2.22	488 2.80	490 3.27	490 4.05	498 5.88	494 5.68	500 5.87	501 5.98	499 6.01	520 6.06	520 6.11	—	
	Tart. a.	489 2.17	493 2.70	493 3.40	492 3.67	497 5.89	520 5.90	500 6.00	498 6.02	520 6.02	500 6.02	496 6.02	—	
	28	water	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	528 6.89
		Oxal. a.	490 3.26	490 4.02	491 4.26	526 6.47	524 6.49	526 6.47	525 6.47	526 6.45	525 6.40	527 6.40	524 6.26	—
Malo. a.		491 2.31	490 3.22	501 5.63	524 6.34	524 6.37	528 6.46	525 6.51	527 6.58	527 6.59	527 6.63	527 6.66	—	
Succ. a.		—	491 2.48	491 2.74	489 3.70	488 4.04	520 5.96	522 6.27	526 6.34	526 6.43	527 6.58	527 6.65	—	
Male. a.		487 2.32	491 4.17	525 5.55	526 6.42	527 6.54	523 6.25	519 6.30	523 6.32	520 6.35	520 6.40	524 6.43	—	
DL-M. a.		491 2.26	489 2.94	493 4.81	524 6.06	501 6.13	520 6.24	524 6.32	525 6.46	524 6.50	527 6.50	527 6.48	—	
Tart. a.		493 2.41	491 3.84	493 4.10	491 4.64	502 6.03	524 6.13	520 6.11	520 6.21	523 6.23	520 6.23	499 6.23	—	
42		water	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	525 7.44
		Oxal. a.	491 4.21	528 6.44	530 5.84	528 6.84	526 6.75	527 6.96	527 6.96	528 6.94	527 6.95	528 6.94	527 6.92	—
	Malo. a.	489 2.78	499 5.51	528 6.94	526 6.95	527 6.96	528 6.95	528 6.99	527 7.18	527 7.18	528 7.25	528 7.26	—	
	Succ. a.	—	491 2.48	491 4.56	525 6.14	501 6.60	526 6.94	526 6.94	528 6.98	528 7.03	529 7.07	528 7.15	—	
	Male. a.	493 2.34	527 6.00	520 6.26	528 7.06	528 7.18	527 7.10	527 6.80	527 6.80	527 6.81	527 7.10	527 7.23	—	
	DL-M. a.	491 2.83	492 5.02	528 6.72	528 6.73	527 6.74	527 6.94	528 7.05	529 7.03	529 7.06	528 7.19	528 7.20	—	
	Tart. a.	489 4.08	526 5.80	528 6.40	524 6.66	526 6.85	527 6.72	527 6.74	526 6.66	527 6.65	524 6.55	523 6.55	—	
	56	water	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	525 7.54
		Oxal. a.	529 7.62	529 7.52	529 7.41	527 7.03	527 7.07	528 7.10	527 7.11	528 7.13	528 7.05	528 7.03	528 7.03	—
Malo. a.		490 3.16	528 7.08	529 7.42	527 7.32	528 7.24	528 7.19	529 7.27	528 7.30	527 7.30	527 7.38	529 7.49	—	
Succ. a.		—	490 2.61	490 5.19	525 7.20	528 7.27	528 7.05	528 7.19	527 7.21	528 7.27	528 7.32	528 7.47	—	
Male. a.		491 3.60	528 7.22	528 7.24	530 7.31	527 7.45	529 7.38	528 7.32	528 7.32	527 7.30	527 7.29	527 7.29	—	
DL-M. a.		526 6.59	527 6.89	528 7.40	528 7.45	528 7.48	528 7.59	527 7.58	528 7.56	528 7.54	530 7.54	527 7.47	—	
Tart. a.		525 5.76	527 6.80	527 7.32	527 7.30	528 7.22	526 7.11	528 7.00	528 6.91	528 6.86	527 6.86	526 6.82	—	

499~524nm であり、コハク酸添加による初期値 pH3.0~4.0において520~527nm となり、最大吸収波長  $\lambda$  max. (nm) の長波長側への移行が認められる。42日抽出では、コハク酸添加及びリンゴ酸添加を除くその他4種のジカルボ

ン酸添加による初期値 pH2.2~4.0において523~528nm であり、リンゴ酸添加による初期値 pH2.4~4.0において527~528nm となり、コハク酸添加による初期値 pH2.6~4.0において501~529nm であり、最大吸収波長  $\lambda$  max.

(nm) の長波長側への移行が認められる。56日抽出では、シュウ酸添加、リンゴ酸添加及び酒石酸添加による初期値 pH2.0~4.0のすべてにおいて525~530nm であり、マロン酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH2.2~4.0において527~530nm となり、コハク酸添加による初期値 pH2.6~4.0において525~528nm であり、最大吸収波長  $\lambda_{max}$  (nm) の長波長側への移行が認められる。最大吸収波長  $\lambda_{max}$  (nm) の長波長側への移行が認められる場合の pH 変化値についてみると、1日~7日抽出の範囲では長波長側への最大吸収波長の移行は生じていないが、14日抽出では、使用したすべてのジカルボン酸の種類において生じており、各々のその場合における中性側への急激な pH 変化値は、シュウ酸添加及びマロン酸添加による初期値 pH2.6~4.0で pH5.56~6.02へ、酒石酸添加による初期値 pH2.8~4.0で pH5.60~5.90へ、コハク酸添加による初期値 pH3.2~4.0で pH5.60~5.98へ、マレイン酸添加による初期値 pH3.4~4.0で pH5.72~5.83へ、リンゴ酸添加による初期値 pH3.8~4.0で pH5.63~5.69へと高い値になっている。21日抽出では、シュウ酸添加、マロン酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH2.6~4.0で pH5.17~6.44へ、リンゴ酸添加及び酒石酸添加による初期値 pH2.8~4.0で pH5.66~6.11へ、コハク酸添加による初期値 pH3.0~4.0で pH5.74~6.59へと高い値になっている。28日抽出では、マロン酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH2.4~4.0で pH5.55~6.66へ、シュウ酸添加及びリンゴ酸添加による初期値 pH2.6~4.0で pH6.06~6.50へ、酒石酸添加による初期値 pH2.8~4.0で pH6.03~6.23へ、コハク酸添加による初期値 pH3.0~4.0で pH5.96~6.65へと高い値であり、コチニール抽出液は中性側へと変化していることが認められる。42日抽出では、シュウ酸添加、マロン酸添加、マレイン酸添加及び酒石酸添加による初期値 pH2.2~4.0で pH5.51~7.26へ、リンゴ

酸添加による初期値 pH2.4~4.0で pH6.72~7.20へと高い値となり、56日抽出では、シュウ酸添加、リンゴ酸添加及び酒石酸添加による初期値 pH2.0~4.0で pH5.76~7.62へ、マロン酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH2.2~4.0で pH7.08~7.49へ、コハク酸添加による初期値 pH2.6~4.0で pH7.05~7.47へと高い値となることが認められる。

以上の結果から、ジカルボン酸添加によるコチニール抽出液の可視部最大吸収波長  $\lambda_{max}$  (nm) と初期 pH 値の変化について考察すると、Table1-1と Table1-2より、 $\lambda_{max}$  (nm) の変化は、485nm から493nm の範囲の最大吸収波長  $\lambda_{max}$  (nm) は、色相が赤橙色であり、pH 値変化では、pH2.10から pH5.47の範囲であり、これらはすべて一致している。また、最大吸収波長  $\lambda_{max}$  (nm) が長波長側に大きく移行した場合には、494nm から530nm の範囲となり、色相が赤紫色であり、pH 値変化は、pH5.47から pH7.62の高い数値の範囲である。最大吸収波長  $\lambda_{max}$  (nm) の長波長側への大きな移行と、初期 pH 値の中性側への pH 値変化も各ジカルボン酸においてそれぞれすべて一致している。これらの事から、最大吸収波長  $\lambda_{max}$  (nm) の長波長側への大きな移行と pH 値変化は、ジカルボン酸の種類及び初期 pH 値の設定及び経日に応じて同様に変化し、コチニール抽出液の pH 値変化が生ずることによって、最大吸収波長  $\lambda_{max}$  (nm) の変化を引き起こし、色相変化に影響を及ぼすと考えられる。

## V. 総括

ジカルボン酸としてシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸の6種類を用いて、コチニール抽出液の初期 pH 値を設定し、この初期 pH 値がコチニール抽出液に及ぼす影響を分光手法による吸光度測定からジカルボン酸の種類と抽出日数について検討し、次の結果を得た。

1. コチニール抽出液の吸光度に及ぼすジカルボン酸添加による初期 pH 値の影響は、1～7日抽出において、いずれのジカルボン酸添加の場合も低い吸光度であるが、初期値 pH2.0から初期値 pH4.0に向って少しずつ吸光度が上昇する。21日抽出では、初期値 pH2.6～3.0において、ジカルボン酸の種類によってコチニール抽出濃度が異なり、初期値 pH2.6で高い吸光度を示したのは、シュウ酸添加>マロン酸添加>マレイン酸添加>酒石酸添加の順であり、リンゴ酸添加とコハク酸添加では低い値になっている。しかし、初期値 pH2.8では、高い吸光度順にすると、マレイン酸添加>マロン酸添加>シュウ酸添加>酒石酸添加>リンゴ酸添加となり、これらは比較的高い吸光度であるが、コハク酸添加は低い吸光度である。初期値 pH3.2～4.0では、ジカルボン酸の種類による吸光度変化は少なく、比較的高い吸光度を示す。28日抽出では、初期値 pH2.4～2.6において、ジカルボン酸の種類によってコチニール抽出濃度が異なり、初期値 pH2.4では、マロン酸添加>マレイン酸添加>リンゴ酸添加>シュウ酸添加は比較的高い吸光度であり、コハク酸添加と酒石酸添加では低い値である。初期値 pH2.6では、リンゴ酸添加>マレイン酸添加>マロン酸添加>シュウ酸添加は比較的高い吸光度であり、コハク酸添加と酒石酸添加は低い吸光度である。しかし、初期値 pH2.8～4.0においては、ジカルボン酸の種類による吸光度差は小さく、比較的高い吸光度である。42日抽出では、初期値 pH2.0～2.2においては、ジカルボン酸の種類によってコチニール抽出液の濃度は大きく変化する。初期値 pH2.0では、シュウ酸添加は高い吸光度であるが、リンゴ酸添加>マロン酸添加>酒石酸添加>マレイン酸添加は低い吸光度である。初期値 pH2.2では、酒石酸添加>シュウ酸添加>マロン酸添加>マレイン酸添加>リンゴ酸添加は比較的高い吸光度となるが、コハ

ク酸添加は低い吸光度である。初期値 pH2.4～4.0においては、ジカルボン酸の種類による吸光度差は小さく、比較的高い吸光度である。56日抽出では、初期値 pH2.0～2.2においては、ジカルボン酸の種類によってコチニール抽出液の濃度は大きく変化する。初期値 pH2.0では、シュウ酸添加>酒石酸添加>リンゴ酸添加>マロン酸添加は初期値 pH2.0と同様に比較的高い吸光度であるが、コチニール抽出液の濃度も高いが、マレイン酸添加の場合は低い吸光度となる。しかしながら、初期値 pH2.2では、シュウ酸添加>酒石酸添加>リンゴ酸添加>マロン酸添加は比較的高い吸光度であり、コハク酸添加は低い吸光度である。初期値 pH2.4～4.0においては、ジカルボン酸の種類による吸光度差は小さく、比較的高い吸光度となることが認められる。

2. ジカルボン酸の添加効果についてコチニール抽出液の吸光度からみると、1日抽出において、シュウ酸添加による初期値 pH2.8の場合、シュウ酸添加、酒石酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH3.0の場合、そして初期値 pH3.2及び pH3.4では、マロン酸添加を除くすべてのジカルボン酸添加の場合、初期値 pH3.6、pH3.8及び pH4.0では、使用したすべてのジカルボン酸添加の場合に添加効果が認められる。4日抽出において、マロン酸添加及びシュウ酸添加による初期値 pH3.0の場合、リンゴ酸を除くすべてのジカルボン酸添加による初期値 pH3.2の場合、初期値 pH3.4、pH3.6、pH3.8及び pH4.0では、使用したすべてのジカルボン酸添加の場合に添加効果が認められる。7日抽出において、マロン酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH3.2の場合、初期値 pH3.4、pH3.6、pH3.8及び pH4.0では、使用したすべてのジカルボン酸添加の場合に添加効果が認められる。14日抽出において、マレイン酸添加及びマロン酸添加による初期値 pH3.4の場合、

酒石酸添加, コハク酸添加, マレイン酸添加及びマロン酸添加による初期値 pH3.6及び pH3.8の場合, 初期値 pH4.0では, 使用したすべてのジカルボン酸添加の場合に添加効果が認められる。21日抽出において, 酒石酸添加及びマレイン酸添加による初期値 pH3.6, pH3.8及び pH4.0の場合に添加効果が認められる。28日抽出においては, いずれのジカルボン酸添加の場合にも添加効果は認められないが, 42日抽出において, シュウ酸添加による初期値 pH2.0の場合, 酒石酸添加, シュウ酸添加及びマロン酸添加による初期値 pH2.2の場合, 酒石酸添加及びシュウ酸添加による初期値 pH2.4の場合, コハク酸添加による初期値 pH2.6及び pH2.8の場合に添加効果が認められる。56日抽出において, シュウ酸添加, 酒石酸添加及びリンゴ酸添加による初期値 pH2.0の場合, コハク酸添加を除くすべてのジカルボン酸添加による初期値 pH2.2の場合, シュウ酸添加, リンゴ酸添加, 酒石酸添加及びコハク酸添加による初期値 pH2.4の場合, リンゴ酸添加, シュウ酸添加, コハク酸添加及び酒石酸添加による初期値 pH2.6の場合, コハク酸添加及びシュウ酸添加による初期値 pH2.8の場合, コハク酸添加による初期値 pH3.0の場合に添加効果が認められる。

3. ジカルボン酸添加によるコチニール抽出液の最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) の変化と添加効果については, 蒸留水のみでの可視部最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) の長波長側への変化と関係するかもしれない。即ち, 蒸留水のみでの最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) は, 1日~4日抽出においてはほとんど変化しないが, 7日~14日抽出では極めて少し上昇する傾向が認められる。そして21日~56日抽出では長波長側へ大きく移行することが認められる。ジカルボン酸添加によるコチニール抽出液で添加効果の認められたもののうち, 1日~7日抽出においては, 最大吸収波長  $\lambda_{\max}$

(nm) はほとんど変化していないので添加効果に影響を及ぼしていないと考えられる。14日抽出においては, 蒸留水のみでの最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) は極めて少しの上昇があるが, ジカルボン酸添加によるコチニール抽出液の場合には, 最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) の少しの上昇と大きく長波長側へ移行する場合があります, 後者はシュウ酸添加による初期値 pH2.6と pH3.8であり, そしてマロン酸添加による初期値 pH2.6~pH3.0, pH3.4~pH4.0であり, そしてコハク酸添加による初期値 pH3.6~pH4.0である。添加効果が認められたもののうち, 最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) の影響と考えられるのは, マロン酸添加による初期値 pH3.4~pH4.0であり, コハク酸添加による初期値 pH3.6~pH4.0である。21日~56日抽出においては, 蒸留水のみの場合もジカルボン酸添加の場合も最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) は大きく長波長側へ移行しており, 添加効果に影響を及ぼしていないと考えられる。

4. ジカルボン酸添加によるコチニール抽出液の初期 pH 値の変化と最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) の変化については, 最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) の長波長側への移行部分である494nm~530nmとコチニール抽出液の最初に設定した初期 pH 値の変化値5.51以上の中性値への変化部分が, 抽出日数及び初期 pH 値, 添加したジカルボン酸の種類において一致し, 最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  (nm) の長波長側への変化は, コチニール抽出液の pH 値変化によるものであると認められる。

#### 参考文献

- 1) 谷村顕雄他編:天然着色料ハンドブック, 光琳, p.394 (1979)
- 2) 櫻野悦子:共立女子短期大学生生活科学科紀要, 39, 103-110 (1996)
- 3) 櫻野悦子・神戸京子:共立女子短期大学生生活科学科紀要, 41, 1-9 (1998)

天然染料の染色性に関する研究（第27報）

- 4) 櫻野悦子・神戸京子：共立女子短期大学生生活科学科紀要, 43, 33-40 (2000)
- 5) 櫻野悦子・神戸京子・今泉 麗：共立女子短期大学生生活科学科紀要, 44, 1-8 (2001)
- 6) 櫻野悦子・今泉 麗：共立女子短期大学生生活科学科紀要, 46, 29-35 (2003)
- 7) 櫻野悦子・鯉沼実佐江：共立女子短期大学生生活科学科紀要, 48, 47-57 (2005)
- 8) 櫻野悦子・上田みずほ：共立女子短期大学生生活科学科紀要, 51, 13-32 (2008)
- 9) 櫻野悦子・上田みずほ：共立女子短期大学生生活科学科紀要, 53, 11-24 (2010)
- 10) 櫻野悦子・上田みずほ：共立女子短期大学生生活科学科紀要, 54, 1-14 (2011)
- 11) 櫻野悦子・神戸京子：共立女子短期大学生生活科学科紀要, 42, 95-104 (1999)
- 12) 清水孝重・中村幹雄：概説・食用天然色素, 光琳, p. 60 (1993)