

各種の藍に含まれる不純物赤色色素の検出

牛田 智*, 安藤 義則**, 川崎 充代*, 谷上 由香*

(*武庫川女子大学生活環境学部生活環境学科, **鹿児島県大島紬技術指導センター)

Detection of Contaminating Red Colorants Contained in Various Indigo Dyes

Satoshi Ushida*, Yoshinori Ando**, Mitsuyo Kawasaki*, Yuka Tanigami*

*Department of Human Environmental Sciences

School of Human Environmental Sciences

Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan

**Kagoshima Prefectural Research Institute of Oshima Tsumugi

Naze 894-0068, Japan

In the previous paper we reported the presence of a red colorant contained only in sukumo, Japanese natural indigo dye produced from *Polygonum tinctorium*, and another red colorant contained only in synthetic indigo and the discrimination between natural indigo dyeing and synthetic indigo dyeing by the analysis of these red colorants. Herein, we report that the former red colorant is present in sukumo of various origin, sukumo derived from *Strobilanthes cusia* and woad and that the discrimination can also be applicable for indigo dyed silk.

緒言

生活が豊かになって、自然から得られた色を身につけたいということから、天然染料への関心が高まってきた。その中でも藍は最も代表的であり、商業的にも多くの藍染め製品が作られている。藍は古くから世界各地で用いられてきた染料であるが、19世紀末に、その色素(インジゴ)が化学的に合成されたことで、合成藍によってもほぼ同じ染色物を得ることができるようになった。

天然藍による染色物は、その中に含まれているさまざまな不純物が一緒に染色されて、染色物にそれらの色が複合した形で反映されていることや、天然藍に含まれる有香成分のため、合成藍による染色物と区別することができる。ただし、よく洗うことによって、それらは除かれ、合成藍による染色物との区別がつきにくくなる。また、合成藍で染色したあと1回だけ天然藍で染色したり、藍とは別の植物か

ら作った堆肥状のもので処理しても、そのような色合いや香りを作り出すことはできるかもしれない。このようなことから、天然藍のみによる染色物と、合成藍を用いた染色物とを、外観から識別するのは困難である。実際、天然藍による染色布は合成藍による染色布と素人には容易に見分けることができないということがよく言われる¹⁾。このことは、合成藍で染色した藍染め製品を、天然藍で染色したかのように見せた商品を生み出すことにつながっている。

筆者らは、タデ藍(*Polygonum tinctorium*)の葉を発酵させて作る、日本の伝統的な藍染めの染料であるすくもや、合成藍には、染色物にも吸着するそれぞれに特有の赤色色素が微量に含まれており、これらを抽出して高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析すれば、ある藍染め製品が天然藍で染めたものであるか、合成藍で染めたものであるかを識別できることを報告した²⁾。その報告において、天然藍として用いたのは、日本の伝統的な天然

藍であるすくもの、由来の異なる2種類についてのみであったが、本報では、生産者や生産年度の異なるすくもについても同じことが成り立つかどうかを検討するとともに、すくもと合成藍の識別に利用可能な不純物赤色色素が、他種の天然藍にも含まれているかどうかを調べた結果を報告する。

実験方法

(1) 試料

すくもは、タデ藍を発酵させて作られた、生産者・生産年度の異なるものを使用した。合成藍は、ナカライテスク(株)の試薬を用いた。琉球藍すくもは、鹿児島県大島紬技術指導センターで、タデ藍のすくも製造にならない、琉球藍乾燥葉 380kg から、60日かけて製造されたもの³⁾を用いた。ウォード藍は、オランダの Verfmolen de Kat 社が製造したのものを使用した。すくも藍染色絹糸は、名瀬市の染色家の井上氏が、新居製藍所製造のすくも、あるいは、上記の琉球藍すくもを用い、灰汁発酵建てにより染めたものを用いた。合成藍染色絹糸は、合成インジゴを hidro 建てにより染めたものを用いた。

(2) 藍および絹糸中の赤色色素の抽出

藍(すくも藍の場合は 0.50g、ウォード藍の場合は 2.5g、合成藍の場合は 0.10g)または絹糸(0.50g)を 10ml のアセトニトリル中に入れ、1日室温で攪拌後、ろ紙でろ過をした。減圧下溶媒を室温で留去後、0.50ml のアセトニトリルに溶解し、HPLC による分析を行った。必要に応じて、ろ紙によるろ過のち、浮遊する微粒子を除くために、液クロ用ディスポーザブルフィルター(昭和電工製)によるろ過も行った。なお、この抽出溶媒(アセトニトリル)への、インジゴの溶解度は低く、得られた液の色は不純物赤色色素の色と混ざって赤紫色であった。

(3) HPLC による分析

上記のようにして得られた試料の 20 μ l を、検出器としてフォトダイオードアレイ検出器(SPD-M10A)を接続した島津 LC6A システムにより、次に示す条件で HPLC 分析を行った。なお、ピークの同定は、保持時間と吸収スペクトルにより行った。

カラム:ナカライテスク製のコスモシール 5C₁₈ ARII(4.6mm \times 250mm), 流速:1.0ml/min, 移動相:アセトニトリル/水=80/20 からアセトニトリル 100% へ直線グラジエント(0~13min), アセトニトリル 100%(13min 以降)

結果と考察

すくも(新居製藍所 1998 年度製造)および合成藍(ナカライテスク製の試薬)のアセトニトリル抽出液の、SPD-M10A フォトダイオードアレイ検出器で描いたクロマトグラムおよび各成分の可視吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。すくも抽出液からは、インジゴ(A)、インジルピン(B)という既知の成分以外に、前報²⁾で示した、C、D、E という3種類の不純物赤色色素が検出された。また、合成藍からは、A、B 以外に、成分 F、E が検出された。なお、D はすくも抽出液のみに、F は合成藍抽出液のみに含まれる成分で、いずれも染色物からも抽出されてくる。この色素の有無により、ある藍染め製品が、すくもで染色されたものか、合成藍で染色されたものかを区別することができることは、既に報告した通りである。今回使用した SPD-M10A 検出器は、前報²⁾で用いた SPD-M6A 検出器よりも、かなり感度が高いが、D は合成藍抽出液からは検出されず、F はすくも抽出液からは検出されないという前報²⁾の結果が、感度を高めても成り立つことがわかった。なお、Fig. 1(2)の合成藍抽出物のクロマトグラムの 12 分の位置に、D とほぼ同じ保持時間のごく小さなピークが見られるが、このピークは、そのスペクトルから D とは全く別のものであることを確認している。

すくも抽出液と合成藍抽出液を混合したサンプルのクロマトグラムを Fig. 1-(3)に示しているが、D と F はよく分離している。前報²⁾で用いたカラム(コスモシール 5C₁₈)では、十分分離はしていたがピークが近接していたのに対して、今回用いたカラム(コスモシール 5C₁₈ARI)では、さらにピークが離れており、より分析しやすい条件となっている。

前報²⁾では、すくもとして、1993 年度に新居製藍所で製造されたものと、1993 年度に田中直染料店から購入したものを用いた結果を報告しているが、今回さらに、徳島で作られたすくもで、製造年や製造者の異なるもの(1994 年度・1997 年度・1998 年度新居製藍所製造、1995 年度・1997 年度佐藤製藍所製造)に含まれる不純物赤色色素の分析を行ったところ、いずれのすくもについても、Fig. 1 に示したすくもの場合と同様の結果が得られ、不純物赤色色素の有無に関して、製造年や製造者の違いは見られないことが明確になった。

各種の藍に含まれる不純物赤色素の検出

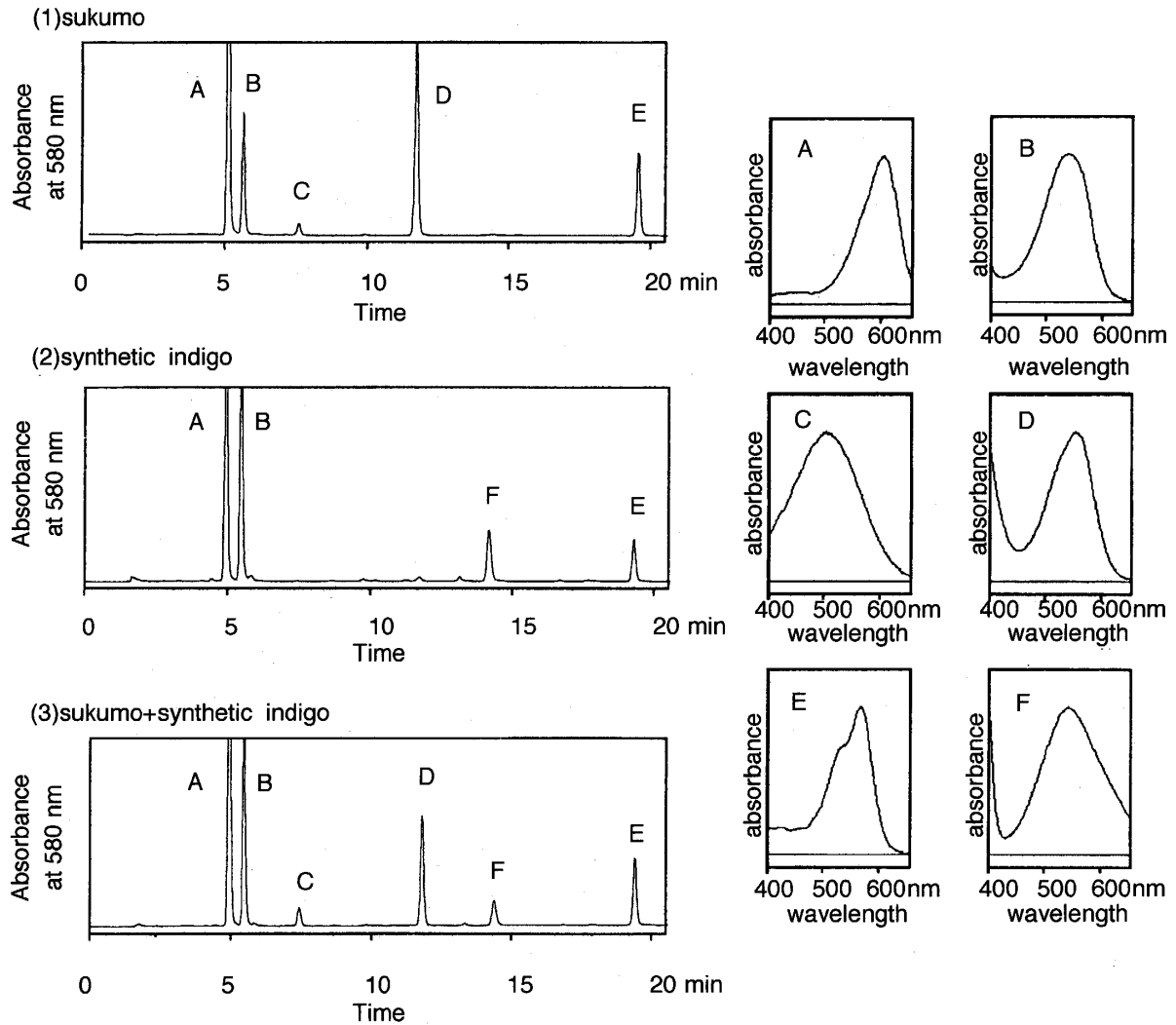


Fig. 1. HPLC chromatograms of the acetonitrile solution of the extract from sukumo (Japanese natural indigo) and synthetic indigo, and absorption spectra of each component measured by photodiode-array detector. Chromatographic condition: column, Cosmosil 5C₁₈ARII (4.6x250mm); eluent, linear gradient from acetonitrile/water = 80/20 to acetonitrile (0-13min), acetonitrile (13min-); flow rate, 1.0ml/min.

含藍植物から染料としての藍を製造する方法としては、日本で行われているような、葉を堆肥のように発酵させて作るすくも法と、インド藍や琉球藍に対して行われている沈殿法がある。古くヨーロッパでは、ウォードという植物 (*Isatis tinctoria*) を発酵させることによって藍が作られていた。このウォード藍 (インジゴの含有率は約 0.2%) に含まれている不純物赤色素についても分析を行った。インジゴ・インジルビンに加え、D と E の色素が検出されたが、C の色素は検出されなかった。また、合成藍に特有の F は検出されなかった。

沖縄地方では、琉球藍という植物 (*Strobilanthes cusia*) から沈殿法によって染料としての藍 (泥藍と呼ばれる) が作られている。琉球藍を、沈殿法ではなく、すくも法で染料としたものに含まれる不純物赤色素について分析を行ったところ、インジゴ・インジルビンに加え、D と E の色素が検出されたが、C の色素は検出されなかった。また、合成藍に特有の F は検出されなかった。なお、この結果は、2 種類の琉球藍すくも (1995 年度製造・1998 年度製造) のいずれにも共通であった。

以上のことから、E は、合成藍にもすくも藍にも

共通に含まれる成分であること、Dは、合成藍には含まれておらず、すくも藍に共通の成分であること、Cは、タデ藍から作られたすくも藍に特有の成分であることがわかった。したがって、Dの有無を調べることで、すくもと合成藍の識別をすることが可能である。なお、北海道でタデ藍から製造されたすくも(篠原家製造)についても、C、D、Eの成分が含まれていることを確認した。

前報²⁾で、すくもから抽出され合成藍からは抽出されないDと、合成藍から抽出されすくもからは抽出されないFは、染色物にも吸着しており、染色物からこの不純物赤色色素を抽出・分析することによって、ある藍染め品が、すくもで染められたのか、合成藍で染められたのかを識別できることを報告した。その際、染色物として、木綿のみを用いたが、本報では、さらにこのことが絹でも成り立つかどうかを調べた。

すくも(新居製藍所製造のものと琉球藍すくも)を用いて発酵建てで染色した絹糸と、合成藍を用いてヒドロサルファイトによる還元(ヒドロ建て)で染色した絹糸を、アセトニトリルで抽出し、その中に含まれる赤色色素をHPLCで分析したところ、すくも藍染色物からはDが検出され、Fは検出されなかった。また、合成藍染色物からはFが検出され、Dは検出されなかった(Fig. 2)。このことから、ある藍染め製品が、すくもにより染色されたものか、合成藍により染色されたものかの識別が、木綿だけでなく絹にも可能なことがわかった。

今後は、これらの不純物赤色色素成分が、藍植物の発酵(すくも製造)の前にも含まれているのかどうか、また沈殿法で製造した場合はどうか、といったことについて検討する予定である。

引用文献

- 1) 野崎邦雄, 染織 α No161, 76(1994)
- 2) 牛田智, 谷上由香, 太田真祈, 家政誌, 47, 1031-1033(1996)
- 3) 安藤義則, 向吉郁朗, 平俊博, 鹿児島県大島紬技術指導センター業務報告書, 68-70(1999)

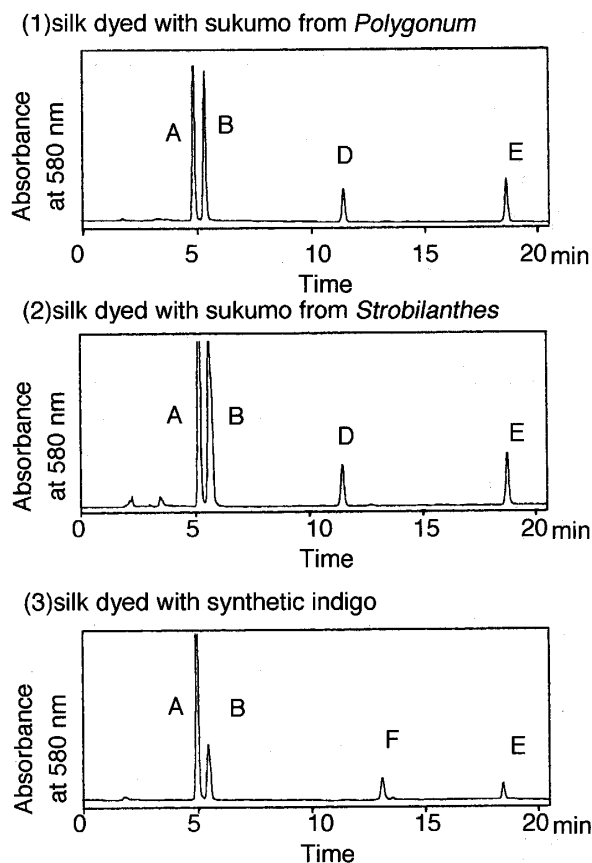


Fig. 2. HPLC chromatograms of the acetonitrile solution of the extract from 1) silk dyed with sukumo from *Polygonum*, 2) silk dyed with sukumo from *Strobilanthes*, 3) silk dyed with synthetic indigo.