

古代染色の化学的研究

第11報 コチニール染色について

新 井 清*

Chemical Studies on Ancient Dyeing

XI. On the Cochineal dyeing

Kiyoshi ARAI

(1981年9月21日受理)

1. 緒 言

コチニール Cochineal は *Dactylopius coccus* という臘脂虫の染料を指す慣用語である。この様な臘脂虫としては、*Kermococcus licis* いわゆるケルメス *Kermes*¹⁾ および *Coccus lacca* ラックダイ *lacdye* がある。これらの臘脂虫は亜熱帯から熱帯地方の特有植物に寄生して棲息する雌の昆虫が赤い色素を分泌する。コチニールは古代インカ²⁾ において用いられ、ケルメスは古代フェニキヤで使い、ラックダイは漢名の紫艸³⁾ (しこう) として中国古代で顔料にしていた。これが漢薬として、唐朝期に将来され、「正倉院献物帳」に記載され「紫鑽六十斤」の文字がある。現物も調査され同定⁴⁾ されている。ただし、これらの臘脂虫は本邦では顔料および染料として上代から近世まで使用されなかった。

コチニールはスペイン人によって1526年⁵⁾ にメキシコから欧州に伝えられ紅色染料として賞用され、スペインはカナリー諸島、アルジェニアおよびジャワに寄生植物であるシャボテンと共に移して飼育し生産を拡大した。黄色染料によって下染めを行ない、コチニールと交染した緋染めラシャはスペインの貿易船によって安土桃山期にわが国に輸入された。武将達が愛用した「猩々緋の陣羽織」は、当時の伊達姿である。江戸期にはオランダ船によってコチニールがもたらされ明礬媒色によって紅色に染め、黄色染料と交染させ緋色を得た。臘脂虫の紅色色素は19世紀半ばに研究され、すべてアンスラキノンの誘導体であることが知られた。今世紀に入って Dimroth 一派⁶⁾ によって、その構造が決定された。

コチニールの色素は配糖体をなしており、カルミン酸と名付けられ、ケルメスはメチルエステルとなってケルミン酸と命名されている。ともに近縁体である。

本研究はメキシコ産のコチニールを入手し、その染色性を調べ、アルミニウムや錫との親和性は知られているが、その他の金属塩の媒染効果を探ることを目的とした。さらに古代染色布裂れの試験の比較資料のため藍との交染による紫染めを行なった。

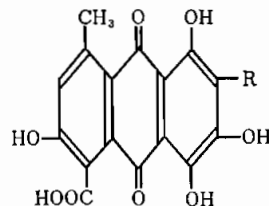


図1 色素構造式

2. 実 験

2.1 材料

2.1.1 試験布

絹布は上代より使用されている *Bombyx* 属の家蚕絹糸を用いて織った淡黄白色の未晒布を古式の“灰汁練り”⁷⁾をなして使った。木綿布は天竺木綿を用い、麻布は越後上布である。木綿布と麻布は使用前に煮沸水中に5分間浸し、洗浄して絞り、風乾したものをを用いた。

2.1.2 コチニール

メキシコ産(昭和55年10月輸入品)の品種のものをを用いた。水分=9.24%, 灰分=44.98%, メタノール可溶分=39.95%。

2.1.3 椿灰

学園内の雑木林中のヤマツバキの葉を昭和55年7月20日~21日にわたって採取し、炎天下に乾燥した後、既報⁸⁾の如く古式によって灰化した。

2.1.4 椿灰汁

熱湯をもって椿灰より灰汁を抽出して、飽和溶液を造って stock した。Ph=9.70

2.2 試料の分析

2.2.1 色素のメタノール抽出

コチニール風乾品 2.0 g (乾燥無灰物として 0.91 g) を取り、50ml のメタノールを加え、Sohxlet 抽出器を用いて、4時間ウォーターバス上で色素を抽出する。さらに4時間30ml のメタノールを更新して抽出した。抽出液を合わせて、減圧下にメタノール溶液を濃縮して赤い色素の固体を得た。

収量=0.80 g

2.2.2 メタノール抽出色素のペーパークロマトグラフィー

毛细管の先端をメタノール抽出物に触れて微量を採り、ガラス板上の水滴と混和し毛细管中に色素水溶液を収めた。これを試料として、東洋炉紙 No. 51. 15×40cm 原点に Spot する。展開剤は n-ブタノール-氷醋酸-水 (4 : 1 : 2) を用い、20~25°C, 24時間である。展開後に風乾して図2のペーパークロマトグラムを得た。図の様に瓢型のテーリングした赤紫色の斑点が得られた。破線に示した部分に缺を入れ、3枚の短冊とした。これらに、それぞれ異なる呈色剤をスプレーし、常温で表1に示す呈色反応が認められた。

これによって、瓢型斑点の上部と下部は同じ呈色反応を示し、この色素配糖体は構造中の糖成分の影響を受けてテーリングすると推定される。重クロム酸カリによって紫赤色を示すことやアラムで深紅色となることはコ

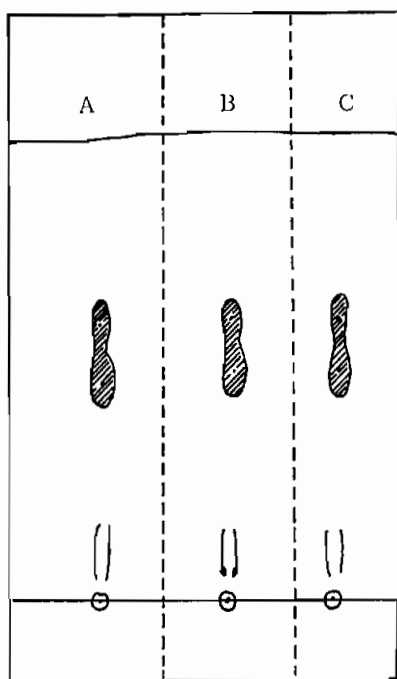


図2 ペーパークロマトグラム

表1 呈色反応 Colour reaction

Reagent	Colour	Rf
1%K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ O	{Purple {Purple	{Rf=Ca. 0.57 {Rf=Ca. 0.45
1%Alum-H ₂ O	{deep red {deep red	{Rf=Ca. 0.57 {Rf=Ca. 0.45
1%FeCl ₃ -H ₂ O	{light black {light brown	{Rf=Ca. 0.57 {Rf=Ca. 0.45

チニールの特色である。第二鉄塩は黒色となり赤色を失う。

2.3 コチニール染色

2.3.1 絹布の灰汁練り

コチニールの色素はアルミナの媒染によって染着さすのが古法である。絹布の灰汁練りは絹の精練とアルミナの吸着を若者らは確証しているので既報の如く行なう。7×35cmの2.2.1の試験布を300mlのピーカーに150mlの灰汁(75ml灰汁原液+75ml蒸溜水)を入れて沸とうさせた液中に浸し、時々かきまぜ1時間後に液中から取出す。水洗して絞り、新たな灰汁中に常温で浸し2時間後に液中より引上げ絞って風乾した。

2.3.2 木綿布および麻布の灰汁漬け

植物繊維は絹の様な蛋白繊維と異なり、アルミナの吸着で足るから灰汁中に、それぞれ7×35cmの試験布を常温で一晩浸漬し翌朝これを取り出し絞り、風乾したものを用意した。

2.3.3 コチニール染液の調製

2.1.2のコチニール5.0gを清浄な木綿袋に入れ、蒸溜水300mlを入れた1lのコルペン中に浸し、コルペンを沸とうウォーターバス上に保って色素を溶出させる。30分後に色素液を去り、新たに蒸溜水300mlを加えて、さらに30分間色素を抽出する。抽出液を合わせて染液とした。

染液収量=520ml

2.3.4 絹布の染色

2.3.1の灰汁練りをした絹布を、2.3.3の染液100mlを入れたホーロー引きの小型染浴皿(容量300ml)を予め沸とうウォーターバス上に置いて染浴液が80℃を越えた時に浸し、ときどき均一に染まる様に配慮して30分間染色する。染布を絞って上げ、下端から7×7cmを切り取った染布は、直ちに流水中で5分間ゆすいで絞り風乾する。残余の染布は灰汁中に10分間漬け固く絞った後、再び染浴皿に浸して第2回の染色を前回同様に行なう。3回目の染液はこれを更新して染色操作を5回行なって7×7cmの染色布5枚を得た。

2.3.4 木綿および麻布の染色

2.1.2の綿布と麻布を7×35cmにそれぞれ切斷して、絹の染色と同一の条件を以て行なう。それぞれ7×7cmの五段階の染染布を5枚ずつを得た。

2.4 反射率曲線と測色値⁹⁾

2.4.1 絹布の反射率曲線と測色値

2.3.3の染布はMacbeth社MS-2000, spectro-photometerによって、380~700nmの反射率を20nm毎に自動記録させる。C. I. E標準光D65のもとに2°視野でのデータによって、反射率曲線を作図した。x, およびy値から大型色度座標図によってλ_Dの位

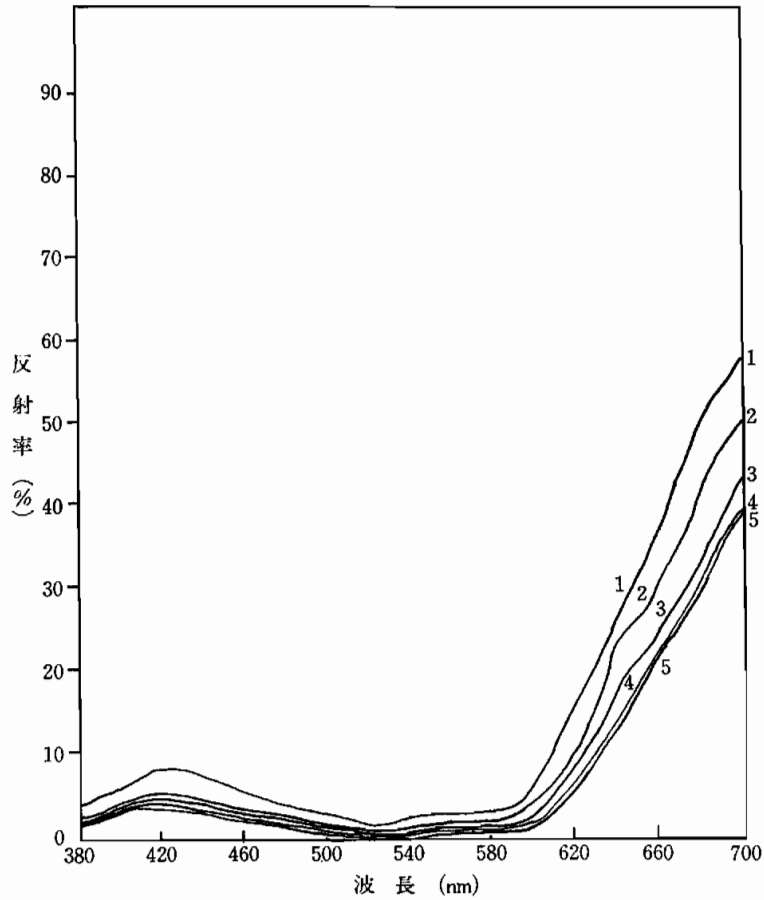


図3 コチニール染絹布（灰汁媒染）の反射率曲線

表2 コチニール染絹布の測色値

染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	Pe(%)
1	20.53	13.22	5.23	0.527	0.339	604.6	65.03
2	13.46	6.09	3.10	0.546	0.328	610.8	65.79
3	12.43	7.40	2.73	0.551	0.328	610.9	67.11
4	12.43	8.08	3.12	0.545	0.328	609.6	66.67
5	9.88	5.77	1.96	0.561	0.327	610.2	70.67

置を求め、Pe(%)を算出している。図3は絹布の反射率曲線であり、表2はその測色値である。

コチニール灰汁媒染の絹布は弱アルカリで染色し、図3の反射率曲線に見られる如く染色の効果は2回で充分であることを示している。このことは表2の測色値が主波長 λ_d が610.8nmに達して、3~5の値とほとんど変わらない。またその刺激純度Pe(%)は高く紫を帯びた深紅色である。

2.4.2 木綿布の反射率曲線と測色値

コチニール灰汁媒染の木綿布の反射率曲線を図4に示す。その Curve を絹布のものと比較すると絹布染色1回目のものと、綿布染色4回目のものが同じ反射率の line にある。その染色性は絹に及ばないが表3の主波長は610~614nmの深紅色でPe(%)値は高く美しい。

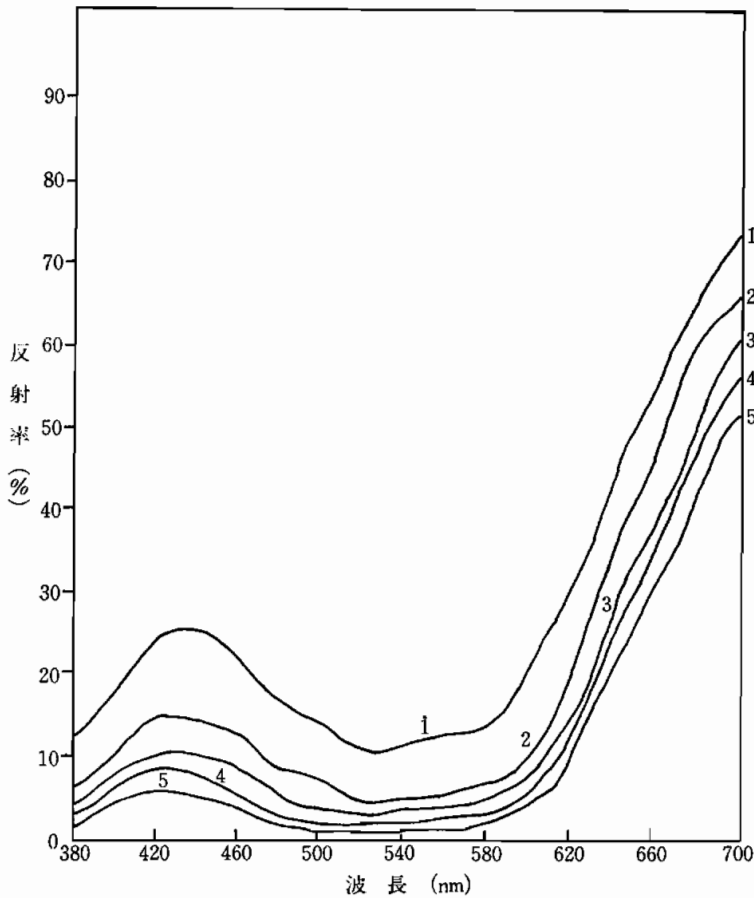


図4 コチニール染木綿布(灰汁媒染)の反射率曲線

表3 コチニール染木綿布の測色値

染色回数	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
1	29.70	19.42	7.44	0.525	0.343	603.9	64.08
2	18.76	11.37	4.50	0.542	0.328	610.0	64.34
3	14.78	8.55	3.02	0.561	0.324	613.0	69.93
4	12.21	6.69	2.27	0.571	0.322	613.7	68.83
5	10.46	3.83	1.76	0.579	0.323	613.9	73.08

2.4.3 麻布の反射率曲線と測色値

図5はコチニール灰汁媒染の麻布の反射率曲線である。

麻染布は木綿布に較べると初回は良く染まるが2回以降の染着効果は Slow である。

表4の測色値は λd は 610~613nm, Pe (%) は高く, 粗や木綿と共通している。色も紫を含んだ紅色である。

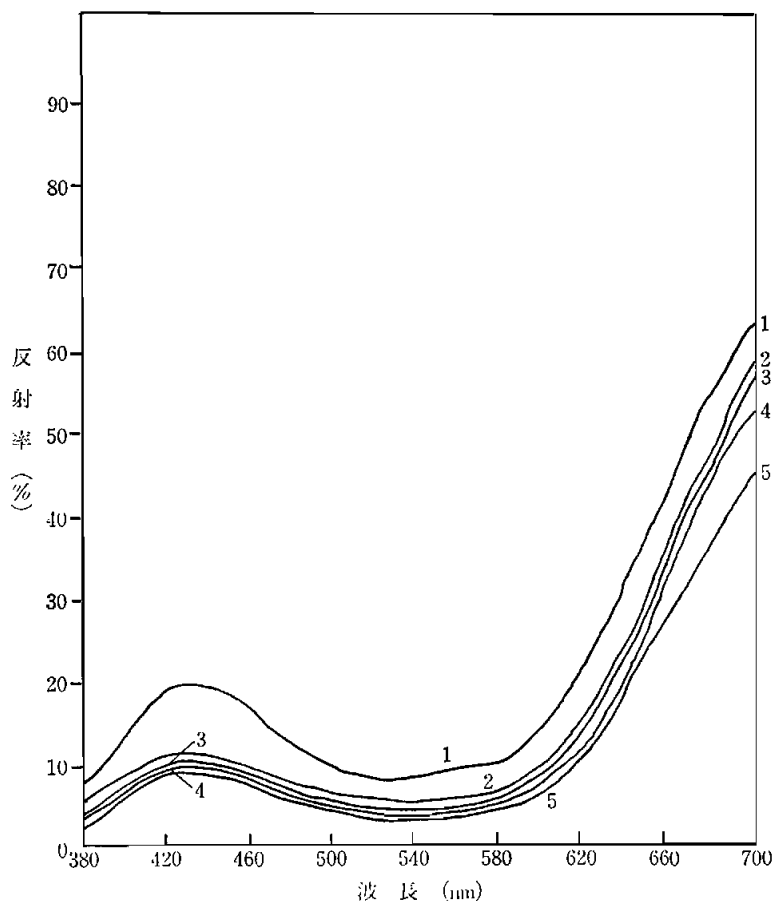


図5 コチニール染麻布(灰汁媒染)の反射率曲線

表4 コチニール染麻布の測色値

染色回数	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
1	20.53	13.22	5.23	0.527	0.339	604.0	64.08
2	13.46	6.09	3.10	0.546	0.326	610.3	66.89
3	12.43	7.40	2.73	0.551	0.326	612.3	66.88
4	13.43	8.08	3.12	0.545	0.326	610.3	66.89
5	9.88	5.77	1.98	0.561	0.327	613.4	69.03

2.5 金属塩の媒染効果¹⁰⁾

2.5.1 媒染金属塩溶液

コチニール色素のカルミン酸は金属塩によって, 多くの Shades を示す事が知られている。各種の金属塩の媒染作用を比較するために, さらに金属塩の種類とその水溶液の濃

度も一定として異なる天然色素の媒染効果を検討しうる様にしている。表5にこれを示す。Cr 塩は溶解度小さく0.5%である。

表5 金属媒染剤 (Metallic mordants for dyeing test)

element	Formula of salt	Ionic Colour	Gram per 100ml (%)
Al(III)	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	—	1.0
Cu(Ib)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	blue	1.0
Sn(IV)	$SnCl_4 \cdot 3H_2O$	—	1.0
Pb(IV)	$Pb(NO_3)_2$	—	1.0
Sb(V)	$SbCl_5$	—	1.0
Bi(V)	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	—	1.0
Mo(VI)	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	—	1.0
Cr(VI)	$CrCl_3$	green	0.5
Fe(VIII)	$FeCl_3$	yellow	1.0
Ni(VIII)	$NiCl_2$	green	1.0
Co(VIII)	$CoCl_2$	blue	1.0

2.5.2 試験布

試験布として、絹、木綿および麻布をそれぞれ 16×42cm のものを用いた。中性洗剤 5g を水 500ml に溶解した 1l ビーカー中に入れ、沸とうウォーターバス上で1時間かきまぜながら布を精練する。水洗のあと風乾して媒染に供した。

2.5.3 媒染と染色

2.5.2の試験布をそれぞれ 7×8cm に切断して1種類の布12枚づつとする。試験布を金属塩の溶液に浸し、かきまぜ均一に布が金属根を吸着する様に注意する。15分間浸して、絞り湿っているうちに2.3.2の染浴中で30分間染色し常法通り水洗し風乾する。

2.5.4 金属媒染絹布の反射率曲線と測色値

(i) アルミニウムおよび銅媒染

図6にアルミニウムと銅の媒染絹布の反射率曲線を示す。コチニール染色の場合には両曲線が接近し交叉しているのは興味深い。

その測色値を表6に見ると、主波長は 609.3nm と 606.0 の深紅色で Pe (%) も Al が2%程高い。ただし染色布を見くらべると Al は光沢が苦しい。これらの特徴は木綿および麻においても同じである。

(ii) 錫, 鉛, アンチモンおよび蒼鉛媒染

図7の反射率曲線の Sn と Pb は同じ週期律のIV族である。これまでの両曲線の距離は相当な隔りがあったがコチニール染色では近接している。Sb と Bi は同じV族で反射率曲線は 500nm 付近では近接しているが 580nm から曲線は上下に開く。表7の測色値

表6 コチニール染絹布 Al および Cu 媒染の測色値

媒染剤	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
Al	13.14	7.30	1.71	0.593	0.329	609.3	79.87
Cu	14.86	8.76	2.24	0.575	0.339	606.0	77.40

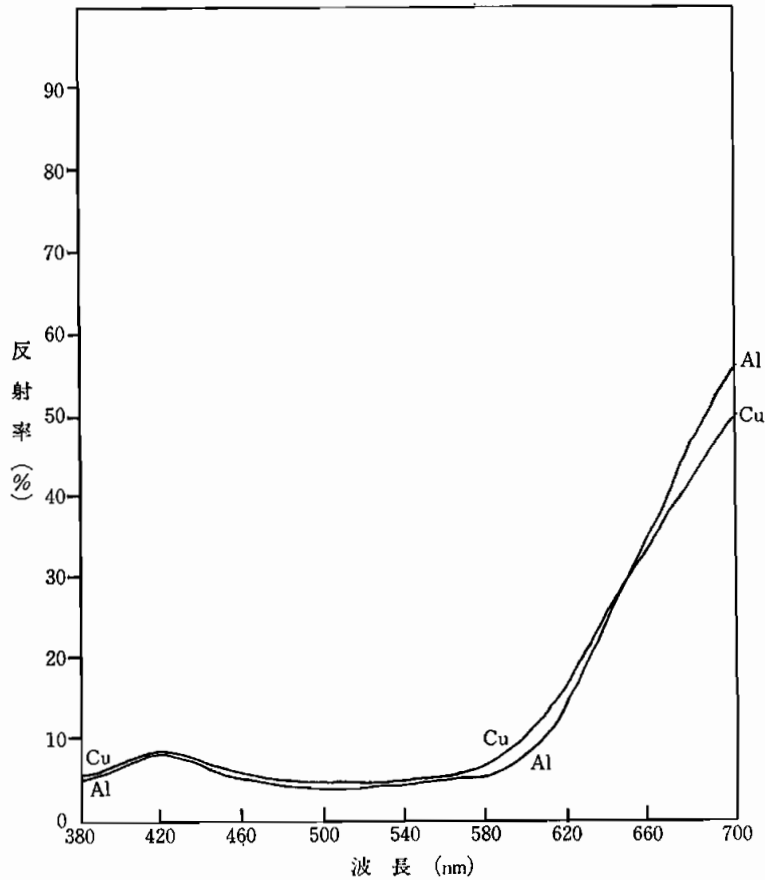


図6 コチニール染絹布 Al および Cu 媒染の反射率曲線

で Sn の主波長は Pb のそれより大きく、Pe (%) の差の 4% は Sn の深紅色の美しさと Pb の暗赤色が影響している。

Sb と Bi もこれと似ているが Bi は紫赤色である。IV 族と V 族の金属塩媒染のものが Pe (%) が高い結果が目される。

(iii) クロム、モリブデン、ニッケル、コバルトおよび鉄媒染

第 VI 族のクロム、モリブデン第 VIII 族の三つ組元素ニッケル、コバルトおよび鉄の反射率曲線は図 8 である。

VI 族のクロムとモリブデンは VIII 族の上部に位置し、ニッケルとコバルトは 460~540nm 付近で 2 度交叉している。鉄は既往のスオウ、クチナシ、カリヤス、およびウコンの金属

表7 コチニール染絹布 Sn, Pb, Sb, および Bi 媒染の測色値

媒染剤	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
Sn	25.42	14.20	2.27	0.607	0.338	607.6	83.11
Pb	15.78	9.56	2.10	0.575	0.349	603.7	79.02
Sb	22.14	12.62	3.02	0.586	0.334	608.8	79.19
Bi	9.51	5.62	1.81	0.558	0.330	610.0	83.67

媒染においても、すべて最下底に変化なく延びた曲線を与え、コチニールも同様である。これらを表8の測色値に見ると重金属の主波長は低く、Pe (%) はⅢ族、Ⅳ族に較べて格段に落ちる。紫色が増してコバルトは紫色に近く、鉄は木綿や麻では灰色である。

2.6 藍・コチニール交染

2.6.1 藍建 (あいたて)⁹⁾

“誘い出し”によって藍建の小量化を行なった。500ml の褐色広口瓶を水洗し、アルコールで次に洗い風乾した。徳島産 (昭和55年11月購入) の薬12g を乳鉢に入れ、石灰と木灰混合飽和溶液 $\text{Ph}=11.0$ に調節したもの 100ml を数回に別けて加えて練る。これを広口瓶に入れ蓋を傾にかぶせて30℃に Incubation する。24時間毎にかきまぜ仕込後4日目に湯ざまし 50ml を注加する。5日後に誘い出し原液 80ml を静かに指し加える。6日目に麩 (ふすま) 5g を 100ml の水道水と共に boil し 40℃ に冷やした泥状液を広口瓶中に入れる。Ph=10.5~11.0 に石灰-灰汁液で調節する。7日後に内容液は泡立ち「藍華が液の表面に集まる。石灰粉 0.8g を液の表面に散布し雑菌の繁殖を防ぐ。8日目に液中へガラス管を挿入して、内容液を検査すると液は黄色となり、短冊型濾液片を忽ち青変する。前報の $\frac{1}{2}$ 量の藍建である。

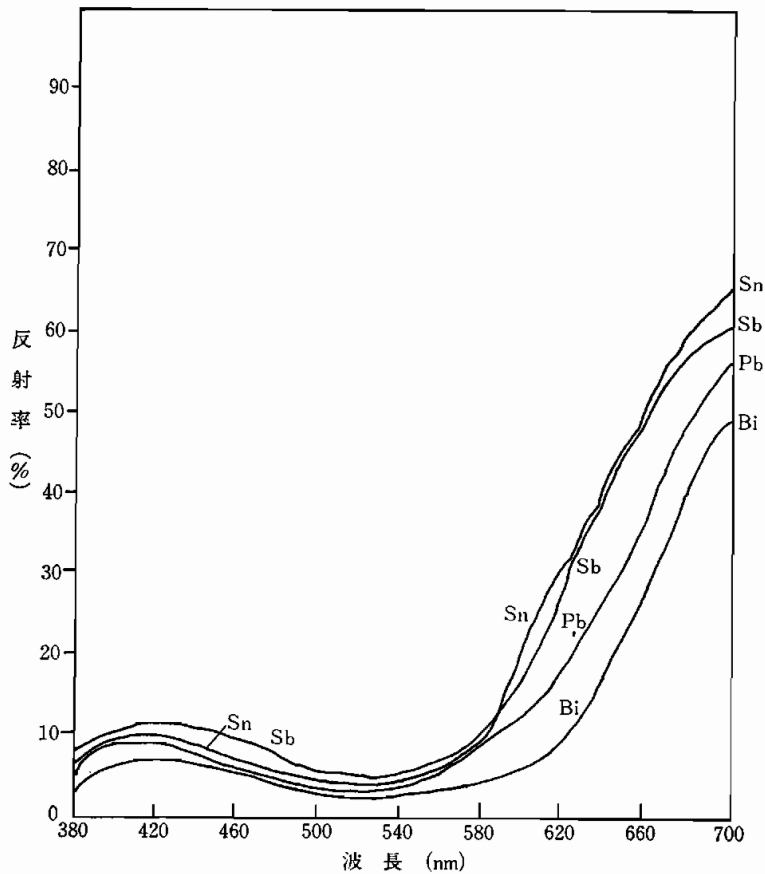


図7 コチニール染絹布 Sn, Pb, Sb および Bi 媒染の反射率曲線

表8 コチニール染絹布 Cr, Mo, Ni, Co および鉄媒染の測色値

媒染剤	X	Y	Z	x	y	Δd	Pe(%)
Cr	25.09	17.71	6.60	0.508	0.358	598.4	64.18
Mo	37.18	24.23	7.22	0.542	0.353	599.8	72.79
Ni	22.68	13.85	4.38	0.557	0.337	604.0	71.83
Co	12.50	8.57	4.27	0.493	0.338	604.1	53.52
Fe	3.98	3.27	1.30	0.465	0.382	590.1	58.68

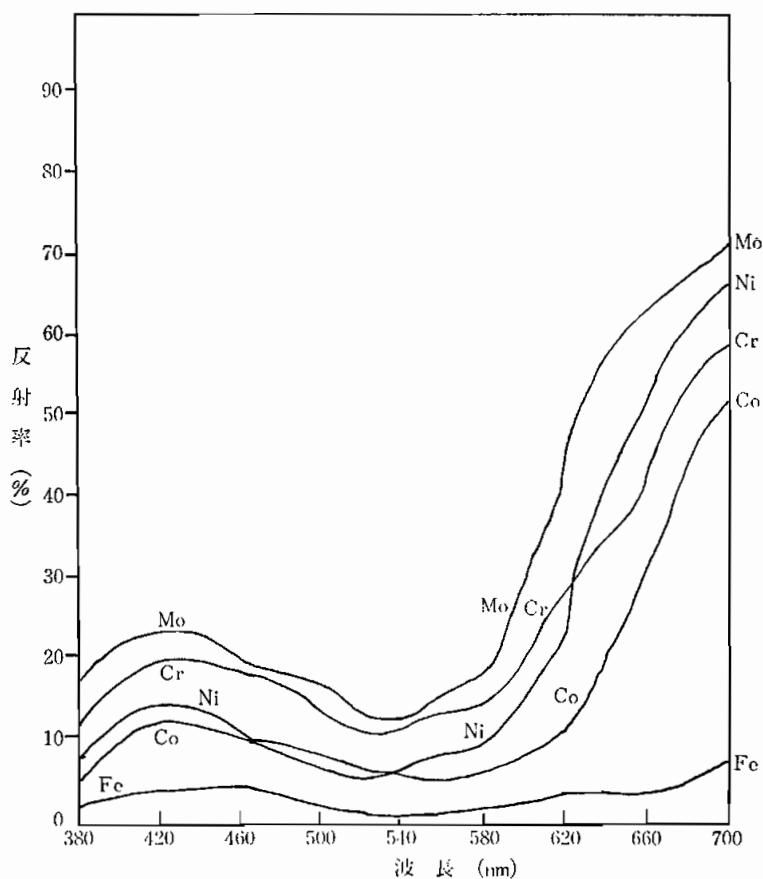


図8 コチニール染絹布 Cr, Mo, Ni, Co および Fe 媒染の反射率曲線

2.6.2 藍染め

2.3.1の絹布の灰汁練りを行ない、次いで熱湯中に絹布を移して吸着した金属塩を溶出させる事。30分間の後に取出して水洗し絞って風乾する。湿っているうちに、2.6.1の藍瓶中に14×21cmの精練した絹布を静かに入れ藍液を吸着させます。10分間保ってから液中から静かに引上げて、風通しの良い室外の空気にさらす。風乾後水洗し湿っているうちに、下端の7×14cmを切り放ち、残余の布を再び10分間藍瓶の液中に没す。この操作を3回行なって、一藍と二藍と三藍の藍染め絹布7×14cmのもの3枚を得た。

2.6.3 アイコチニール交染による紫染め

2.6.2の藍染め布はそれぞれ半分に切断し、7×7cmの染布とする。藍染めの3種1組をstockし、残りを交染の試験布に用いた。2.3.4の染浴皿に、2.3.3の染液100mlを入

れ、ウォーターバス上で加熱しつつ30分間染色し絞って流水中で5分間洗い絞って風乾した。

2.6.4 藍染めおよび紫染め絹布の反射率曲線と測色値

図9に示される藍染め絹布の反射率曲線は染色回数が増すに順がって下降し濃度の増すのが如実に示されている。紫染めは赤味の勝った紫ⅠからⅡ、Ⅲと青味の増す青紫となり曲線は上部に位置して行く。表9の測色値もそれを裏書きしている。紫根による紫染めは

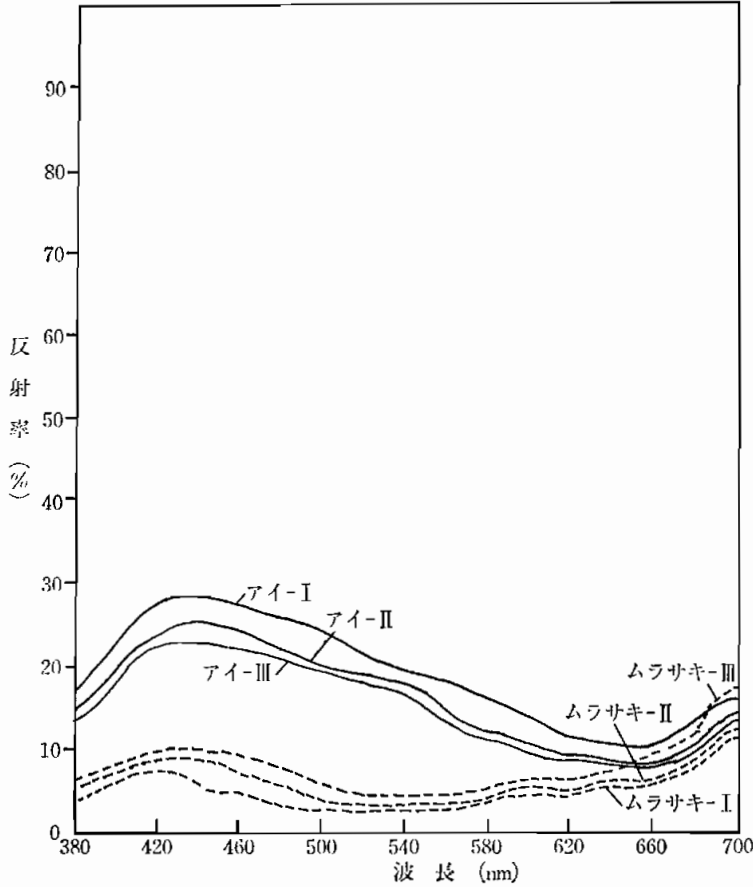


図9 アイおよびコチニール交染絹布の反射率曲線

表9 藍染めおよびコチニール交染絹布の測色値

染色回数	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
藍染めⅠ	16.19	16.88	9.53	0.382	0.394	576.5	38.78
藍染めⅡ	13.01	13.51	8.36	0.373	0.387	576.0	36.04
藍染めⅢ	12.73	13.19	7.91	0.376	0.380	578.3	36.61
紫染めⅠ	5.12	3.75	6.40	0.335	0.245	526.6C	34.02
紫染めⅡ	6.70	5.13	10.80	0.295	0.226	558.3C	33.33
紫染めⅢ	6.69	5.33	10.80	0.296	0.236	560.1C	25.64

染色回数20回で $\lambda d=551\text{C Pe}(\%) 19.0$ となる。藍とコチニールの交染は紫染めⅡが $\lambda d=558.3\text{C Pe}(\%)=33.33$ でこれに釣合い美しい深紫である。

3. 実験結果と考察

3.1 コチニールの色素

コチニールの色素は配糖体であり、ペーパークロマトでテーリングする性質がある。コチニールは灰分を45%近く含むが、色素の成分も多い。染色には媒染剤を必要とする。

3.2 金属塩の媒染効果

コチニールの金属塩による媒染は赤色染料のスオウより Pe (%) が高く、黄色染料のウコンに次ぐものである。紫の Shade を伴うのが大きい特色でもある。Al および Sn は美しい深紅色を与える。スオウ¹⁰⁾、キハダ¹¹⁾、クテナシ¹²⁾、カリヤス¹³⁾ およびウコン¹⁴⁾ の金属媒染を通じて認められたごとく週期律表の3, 4 および5族のものの色相は原子量の大きいものが濃度が深い傾向がある。6, 7 および8族のものはイオンの色の淡いものが濃色を示す。

3.3 藍・コチニール交染

藍とコチニールの交染によって紫色染布を得た。紫根による古代紫染め標品ならびに染色 Data を比較して、二藍（二度藍液に染色を重ねたもの）とコチニールの交染絹布は主波長558.3C 刺激純度33.33%の美しい深紫色を与える。紫根による紫染めの刺激純度は19.0%である。これは染色条件を調えることによって工芸制作に利用できる。

終りに当り色彩測定に機器使用の便宜を与えられた住友工業株式会社大阪製造所色彩研究室の主任研究員村田幸男准長に厚く感謝致します。

文 献

1. F. S. Tayler, and C. Singer; C. Singer. et. al. (ed.), "A History of technology" Vol. 1 Oxford (1975) p. 366.
2. A. G. Perkin A. E. Everest; "The Natural organic colouring Matters" London (1918). p. 76.
3. 千非閣; "中国画顔色古研究"北京 (1955) P. 8.
4. 朝比奈泰彦; "正倉院薬物" 植物文献刊行会 (1955) P. 520.
5. D. H. Soxhlet; "The Art of Dyeing and Staining" London (1902) p. 33.
6. O. Dimroth; Ber., **42**, 1611 (1909) Ber., **43**, 1387 (1910)
O. Dimroth u. W. Schenrer; Ann., **399**, 43 (1913)
O. Dimroth u. R. Fick; Ann., **411**, 315 (1916)
7. 新井清; 染色工業 **21** (1973) 412. K. Arai; Chem. Abst., **81** (1974) 64998.
8. 新井清; 奈良大学紀要 **7** (1978) P. 15.
9. 村田幸男; "工業測色学" 繊維社 (1975) P. 18.
10. 新井清; 奈良大学紀要 **4** (1975) P. 12.
11. 新井清, 高沢道孝; 奈良大学紀要 **2** (1973) P. 1.
12. 新井清, 伊藤利也, 高尾寿美子; 奈良大学紀要 **5** (1976) P. 48.
13. 新井清, 伊藤利也; 奈良大学紀要 **6** (1977) P. 1.
14. 新井清; 奈良大学紀要 **9** (1980) P. 19.

Summary

Cochineal is coleopterous insect. The red dye is yielded by the females only. thus dye-stuff have been used in INKA-Peru (Precolumbia Age).

Cochineal became known in Europt from Mexico about 1526. Since the discovery of th coal-tar colours, the consumption of cochineal as a dye-stuff has gradually decreased, and at the present time it is only employed in a minor degree. (tomato juice)

Cochineal contains about 39% of colouring matter (methanol soluble)

Carminic acid, the coloring substance of cochineal, was confirmed by O. Dimroth et al.

Dyeing trials with both cochineal and metal solts, employing mordanted with silk cloth gave the various shades.

The following deductions may be made from these tests of coloured clothes. All mordanted silkcloth shows high Pe (%) and purple shades. in the Present author, silk was first dyed blue with Indigo-vat and then dyed again with cochineal; the result yielded fine Violet colour. Pe 33.33% λ_D 558c.