

古代染色の化学的研究

第8報 古代藍染について

新 井 清*

Chemical Studies on Ancient Dyeing

VIII. On the indigo dyeing of Ancient

Kiyoshi ARAI

(1978年9月30日受理)

1. 緒 言

藍 Indigo は古代からアジアにおいて青色染料として知られていた。Perkin¹⁾ によると、サンスクリットに製法の記述が既にあり、古代ローマで顔料 indicum の言源は India に由来するという。古代エジプトの民はミイラを包む布に藍染の標本を残していた。含藍植物は品種多く北緯40°から南緯30°の緯度内の世界各地に分布栽培され、温帯から熱帯にかけてが最も多いのは、藍の生育に適していること、藍建（あいたて）の醗酵温度の条件が揃っている証拠である。インド藍チンクトリア (*Indigofera tinctoria* Linn.) に代表される熱帯系のマメ科 (Family Leguminosae) に属するもの、Woad の名で知られる欧州の *Isatis tinctoria* は十字花科 (Family Cruciferae) である。わが国に自生する山藍 (*Mercurialis leiocarpha* Sieb. et Zucc.) はタカトウダイ科 (Family Euphorbiaceae) の山草で摺り染めに用いられたが Indigo を含まず blue color は得られない。藍建に用いられるのは含藍植物に限られている事実から蓼藍²⁾ (*Polygonum tinctoria* Lonr.) タデ科 (Family Polygonaceae) が中国からその染色技術と共に将来されたと思われる。万葉集³⁾ には「山藍もち摺れる衣著て……」と歌われているが野生の藍という名称から栽培藍も知られていたことになる。「延喜式」⁴⁾ 卷14、縫殿寮、雑染用度の項に「賃布一端、乾藍二斗、灰一斗、薪卅斤」の記事がある。賃布は麻であり、乾藍は藍葉を処理した藍建用であり、灰は藍の溶解材である。日本の伝統的な藍建は夏期行事から、薪による保温、

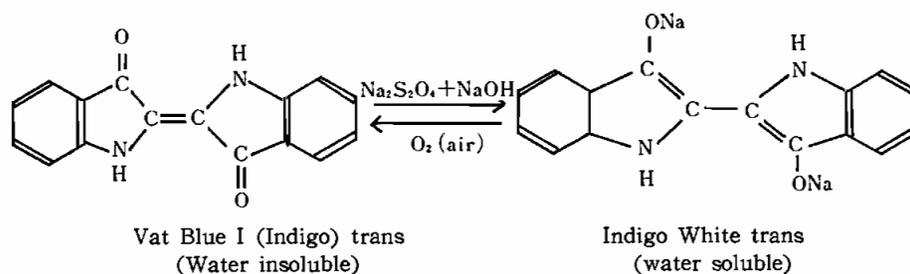


図1 Indigo.

石灰による中和法の改良、皴（ふすま）による醗酵の速進で中世には藍染の専門職一紺屋が生れた。1880年 Baeyer⁵⁾ のインヂゴ合成とその後の工業化によって、東西各国の特色ある藍建は急速に衰微した。図1の簡単な反応がこれを如実に証明している。1887年 Alvarez⁶⁾ は藍還元菌 *Bacillus indigogenus* を発見して、その醗酵機能の解明への緒をつけた。

インヂゴによる藍染は図1の如く明確に成書⁷⁾ に記載され、その還元によって水溶性のインヂゴホワイトとなり、布はこれを吸収し、空气中の酸素によって繊維にインヂゴの形になって固定されると定義された。近年になってインヂゴホワイトは図の様な trans 型から、繊維には cis 型になって吸収され、そのまま酸化されて cis 型のインヂゴとなって繊維に固体状となって染着して再び trans 型に変わる事実が明らかになった。藍建は藍還元菌の作用に基くから、その染着機構はより複合している事が予測される。藍建の必須条件を探り、菌還元菌を分離すること、伝統的手法とインヂゴ染を比較し天然染料の特色を知るために本研究を行なった。

2. 実 験

2.1 材料

2.1.1 試験布 Bombyx 属の家蚕絹糸を用いて織った淡黄白色の未晒布を使った。木綿は天竺木綿の未晒品を用意した。麻は雪晒の越後上布である。

2.1.2 藍（すくも）⁸⁾ 阿波産の製品を用いた。水分=34.51%，灰分=43.32%，メタノール抽出分=20.37%。

2.1.3 木灰 a. 樅灰：日本在来種のヤマツバキの葉を京都綴喜郡男山の山中で採集したものを古法により灰化⁹⁾ した。

b. 樅灰：大和産の樅材をチップにして、焼却炉中で、ゆるやかに燃焼させ火床の底に落ちた樅灰を集めた。

2.1.4 木灰汁 2.1.3 a. 樅灰を飽和溶液とした。ph=9.6. 2.1.3 b. 樅材の飽和溶液は ph=10.4.

2.1.5 石灰 局法酸化カルシウムを乳鉢中で磨りつぶし粉末にして用いた。

2.2 色素成分の検出

2.2.1 藍メタノール可溶の抽出：藍試料5.0g（無灰乾燥分として1.10g）を採り、50mlのメタノールを加え、Sohxlet 抽出器で6時間ウオータバス上で還流し、さらに4時間、メタノールを更新して抽出を行なった。抽出液を合せて減圧下に濃縮して、濃藍褐色のシラップを得た。

シラップ=0.23g

2.2.2 メタノール抽出色素の薄層クロマトグラフィー

2.2.1で得たシラップの微量を取り、メタノールに溶かし、毛細管に吸引して、20×5 cm のガラス板上に厚さ 0.25mm にメルク製シリカゲルを塗布した原点にスポットした。尚、対照として純粋インヂゴ標品の微量をメタノール溶液として、試料の両側の原点にスポットした。展開剤はベンゼン-アセトン4:1の混液で25°C、2時間である。展開後、シリカゲル板上に色素が点々と認められた。さらに10%硫酸液を噴霧して、140°C、5時間保って図2の薄層クロマトグラムを得た。

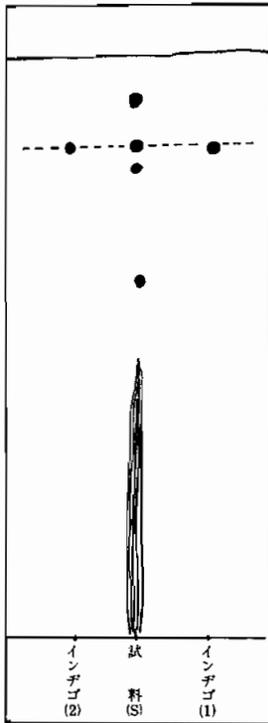


図2 薄層クロマトグラム

その Rf 値と発色区別を表 1 に示す。

表 1 Rf 値と発色による区別

試料	10% H ₂ SO ₄ による発色	Rf
インデゴ・メタノール液(1)	青色	0.85
薬メタノール抽出物(S)	紫色	0.90
	青色	0.85
	薄紫色	0.80
インデゴ・メタノール液(2)	紫色	0.59
	青色	0.85

薬のメタノール抽出成分は原点に留まる物質とテーリングする物質以外に Rf=0.90, Rf=0.85, Rf=0.80 および Rf=0.59 を示す色素が認められ, Rf=0.85 の色素は純品と同一の Rf を与えるインデゴである。テーリングする褐色部分は配糖体の分解による糖類と見做される。

2.3 藍建 (あいたて)

2.3.1 2L. 広口褐色瓶を水洗し, つぎにアルコールで洗い風乾した。阿波産の薬 25g を採り, 乳鉢に入れ石灰一灰汁液 (2.1.3b. 檜灰飽和水溶液 1,000ml に石灰末 3g を加え

煮沸し, 放冷後に濾過した混合液 PH=11.5) 300ml と数回に分けて練り, 広口瓶に入れ, 清浄なかきませ用ガラス棒を添え, 斜に蓋をして 30°C に調節したインキュベーター中に入れる。1日に2回, 液を静かにかきませ, 薬の溶解状態と Ph の変化, ならびに液面の浮遊物を観察する。2日後に湯ざまし (沸騰水道水を 40~50°C にしたもの) 200ml を静かに加える。3日後に液表面に微細な泡状のものが集まり, 5日後 Ph は下降し 9.5 となる。これを石灰一灰汁液 100ml を加えて Ph=10.5 に戻す。7日後, 薬は次第に溶解, 液はかきませると表面に浮遊する泡の固りが多くなる。さらに湯ざまし 100ml を加える。8日後, Ph=9.2 直ちに石灰一灰汁液 100ml を加え Ph=10.6 に戻す。9日後, 麩 (ふすま) 10g を水 100g と煮沸し, 泥状となし 50°C まで放冷したものを液の中に静かに加える。Ph=9.0 に降下した。すぐ石灰一灰汁液 120ml を加えて Ph=10.8 に戻す。10日後, 液の表面は赤紫色の紺屋の《藍の華》が堆積し, 《藍の香》がたちこめる。Ph=9.0。液は無菌ガラス管によって採取し, 黄褐色に変化しているのが認められた。湯ざまし 400ml を加えた後, 石灰粉 2g を液の表面に撒布する。石灰粉は液が浸透するにつれて, 黄変し, 淡緑となり表面のものは青色となった。11日後, 液中に短冊型濾紙片を垂直に沈めて引上げる。黄変した濾紙は空気に触れると直ちに青く染まった。藍建を確認して, 12日以後 Ph=10.4~10.5 に石灰撒布によって管理した。この原液は以後の藍建に“誘い出し”として添加する事によって藍の還元を速進する効果があった。

2.3.2 インデゴ 1g. をロード油 2ml と乳鉢中で練り, 300ml の水道水を入れた 500ml の円筒瓶中に注加し分散させ, 38°C の恒温水槽中に瓶の肩まで漬ける。つぎにカセイ加里 2g を 100ml の水にとかし, 瓶中に加える。Ph=10.0. よくかきませた後, ハイドロサルファイト 3g を 100ml の水に溶かして, 瓶のインデゴ液をかきませながら, 徐々に

加える。藍色の液は還元剤の注加10分後には黄色液となり、濾紙片を液中に浸して空気中に引上げるとたちまち青色となる。

2.4 藍還元菌

2.4.1 藍還元菌の存在：藍建2.3.1の瓶中より殺菌した白金線の先端ループより一白金耳の液を取り、一滴の滅菌水を置いたデッキガラス上で混和する。室温で乾燥させ、軽く火焰中を通し固定させ、Loeffer氏アルカリメチレン青液をかけ3分後、流水で洗い、吸取紙で乾し検鏡した。淡青色に染まった桿菌を認めた。藍建3日後より菌が検出され、次第に菌の集落が増加し、稀める必要がある。

表2 藍還元菌分離用培地

ペプトン	…10g
第二磷酸加里 (K_2HPO_4)	…1g
硝酸アンモニア (NH_4NO_3)	…0.5g
炭酸カルシウム ($CaCO_3$)	…1g
食塩 (NaCl)	…0.1g
硫酸マグネシウム ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	…0.1g
ブドウ糖 ($C_6H_{12}O_6$)	…5g
寒天粉末	…10g
0.1n-NaOH にて PH=10.0 調節	
蒸溜水	…1,000ml

2.4.2 藍還元菌の分離¹⁰⁾：表2の培養基による綿栓付試験管に斜面および重層培地を用意した。2.3.1 藍建11日の瓶中に滅菌白金線を挿入した後、重層培地に穿刺した。つぎに滅菌白金耳に液を触れさせ、斜面培地に塗布する。試験管を綿栓して30°Cにインキュベーションした。24時間後斜面および重層の培地に白色のコロニーが認められ、48時間後には重層下部に菌が拡がり、48時間後には気泡が発生する。通性嫌気性

であり、菌学的に興味を以て目下同定中である。

2.5 藍建染色実験

2.5.1 試験布の精練

絹、麻、および木綿布は1Lのビーカー中に2.1.3 aで調製した $Ph=9.5$ の椿灰汁500 mlを入れ沸騰温度にウォータバス上に保って、布を投入しガラス棒でかきまぜ1時間精練し冷水で洗う。再び沸騰蒸溜水中に漬け、吸着した灰汁の金属塩を除き、5分間の後に取出して水洗し絞って風乾した。

2.5.2 染色

2.5.1で精練した各試験布は36×6cmの短冊型のものである。その6cm巾の両端に木綿糸全長30cmを結んで吊す様にした。これらの試験布を予め水に浸し固く絞り2.3.1の藍建瓶中に下端より拡げて静かに漬ける。5分間液中に保った後に引上げ、風通しの良い戸外の空気にさらし、風乾後、水洗し湿っているうちに6×6cmの染色布を切り取る。残余の布を再び5分間藍建瓶中に漬け、空気に晒し水洗して順次6×6cmの染色布を切り取り処理して6×6cmの染色布6枚を得た。

2.6 反射率曲線と測色値¹¹⁾

2.6.1 絹布の反射率曲線と測色値

2.5.2の染布は同じグループを各布について島津製光電色彩計により1枚のChart Paper上に、可視部の反射率点を20°づつに十字で位置を示さず。Digital Read out systemより送られる分光データをコンピュータによりC光源とW光源による数値を自動タイプさせる。測定の開始はテレビジョンの合図により、キーボタンを押す。同一種の一連の反射率曲線をこれより作図した。測色値はXODとYODよりC.I.E色度図によ

り λ_D と Pe% を求めた。

図3に藍建絹染布の反射率曲線を表3にその測定値を示した。

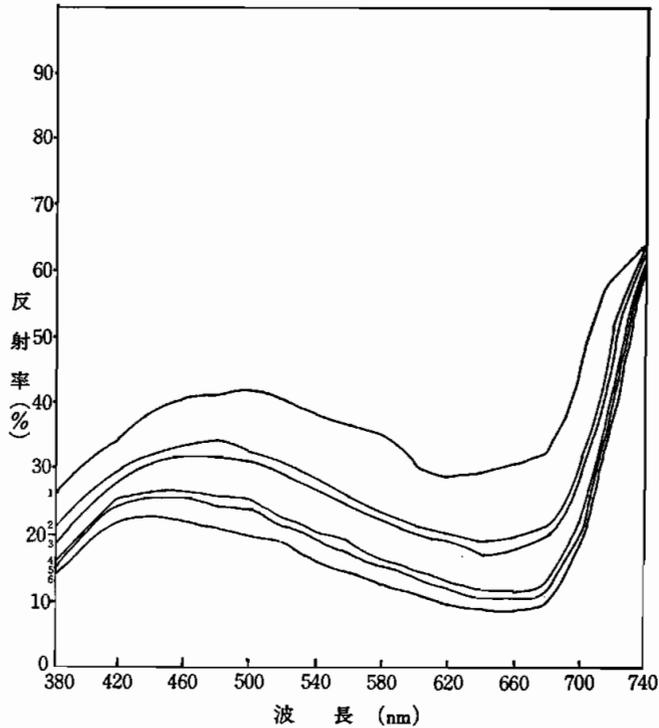


図3 藍建絹染布の反射率曲線

表3 藍建絹染布の測色値

染色回数	X D	Y D	Z D	X O D	Y O D	λ_D	Pe(%)
1	31.89	36.39	41.84	0.3878	0.3291	590	29.2
2	23.37	26.79	34.58	0.4019	0.3490	590.7	32.8
3	21.92	25.03	32.99	0.4017	0.3527	590.6	32.8
4	17.23	19.69	28.30	0.4086	0.3631	588.4	33.6
5	15.77	18.01	27.01	0.4121	0.3681	586.1	40.5
6	13.26	15.20	23.32	0.4119	0.3683	586.0	40.5

図3において染色回数を重ねる毎に濃度が深まることが認められ、表3の測色値によって確かめられる。主波長が緑寄りであるのは絹は色素の吸収が良く黄色素も合わせていると考えられる。

2.6.2 木綿布の反射率曲線と測色値

木綿は藍を良く吸着してその結果は図4の反射率曲線に見られ、5度の染色で充分である。表4の測定値の主波長は6度と同じでありPeも共に47%になっている。藍染木綿は堅牢で古来から東洋人に愛用されたことが判明する。

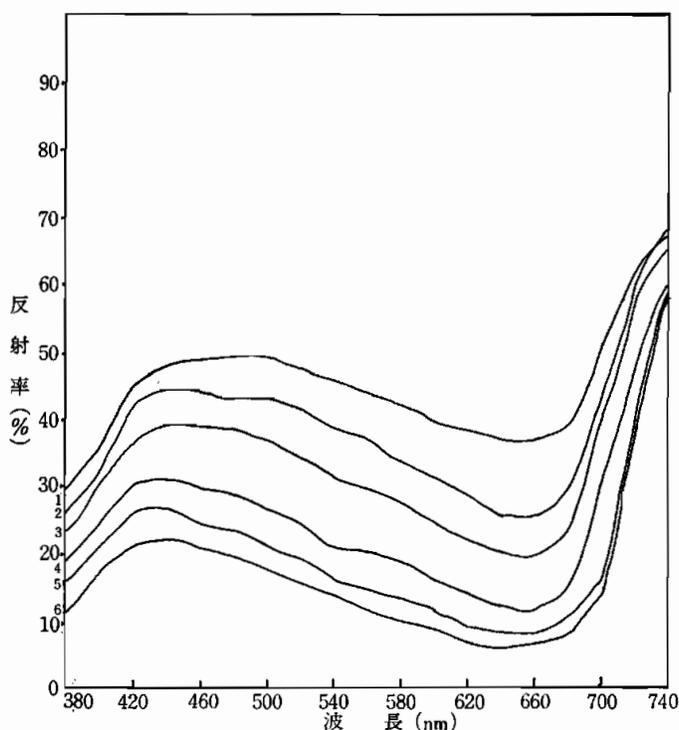


図4 藍建綿染布の反射率曲線 (nm)

表4 藍建綿染布の測色値

染色回数	X D	Y D	Z D	X O D	Y O D	λd	Pe(%)
1	39.84	44.16	50.95	0.3831	0.3380	595.4	25.0
2	32.94	37.01	47.29	0.4074	0.3561	590.2	33.6
3	26.93	30.37	40.38	0.4068	0.3598	588.0	36.1
4	18.65	21.13	31.79	0.4154	0.3726	586.2	42.4
5	14.13	16.03	26.80	0.4221	0.3819	585.0	47.0
6	11.36	13.02	22.36	0.4229	0.3801	585.0	47.0

2.6.3 麻布の反射率曲線と測色値

植物繊維は藍染に効果が見られるが、麻はその頂点にある。

表5 藍建麻染布の測色値

染色回数	X D	Y D	Z D	X O D	Y O D	λd	Pe(%)
1	15.27	17.40	27.00	0.4155	0.3726	586.2	42.4
2	9.71	11.03	19.26	0.4187	0.3815	584.2	46.1
3	7.12	8.00	15.46	0.4211	0.3908	582.8	49.6
4	6.19	6.88	14.11	0.4218	0.3972	581.4	51.3
5	5.28	6.01	10.83	0.4132	0.3798	583.3	45.1
6	4.10	4.57	9.32	0.4176	0.3929	578.0	42.0

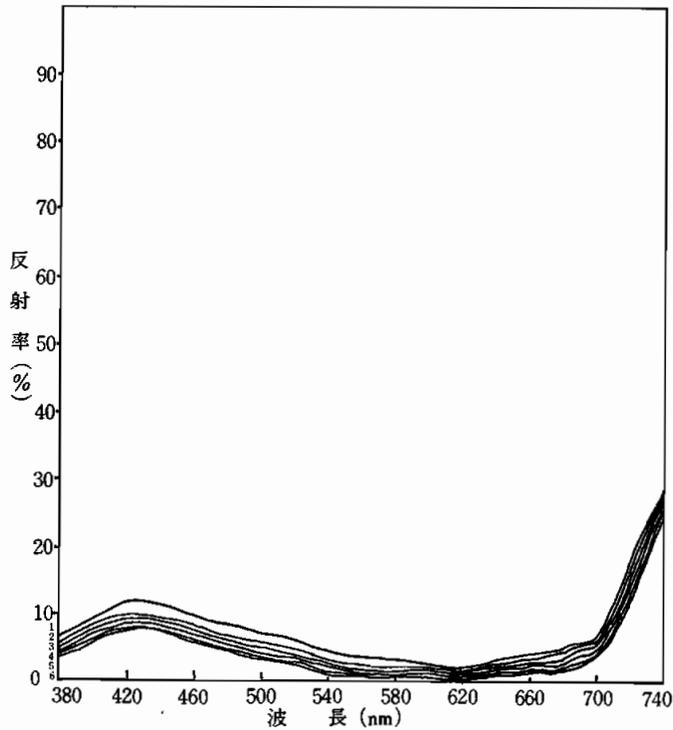


図5 藍建麻染布の反射率曲線

その反射率曲線は色素主成分のインヂゴに由来する特有の吸収曲線が620~640付近に現われている。

測色値においても1回の染色で純度42%に達し、4回のものは51%という値で延喜式の建染のそれも麻であった。

2.7 インヂゴ建染色実験

2.7.1 試験布の精練

水洗した絹、木綿および麻 6×36cm のものを用い、中性洗剤 5g を水 500ml にとかし 1 L ビーカーに入れ、1時間ゆるやかに沸騰し、布をかきまわしながら精練する。水洗後に風乾して使った。

2.7.2 染色

2.3.2のインヂゴ還元溶液中に2.7.1の精練布を2.5.1の染布の様に糸で吊して、今回は2分間浸して引上げ戸外で空気に晒し風乾する。水洗し 6×6cm を端から切り離し、残余の染布を同様に操作して 6×6cm の染色布 6枚ずつ3組を得た。

2.8 インヂゴ建染色布の反射率曲線と測色値

2.8.1 絹布の反射率曲線と測色値

図6の反射率曲線は反射率低く藍建のそれと較べると Hue の深さが完全に示され表6の測色値は1回の染色が純度42%で6回のそれは純度50%を越える。

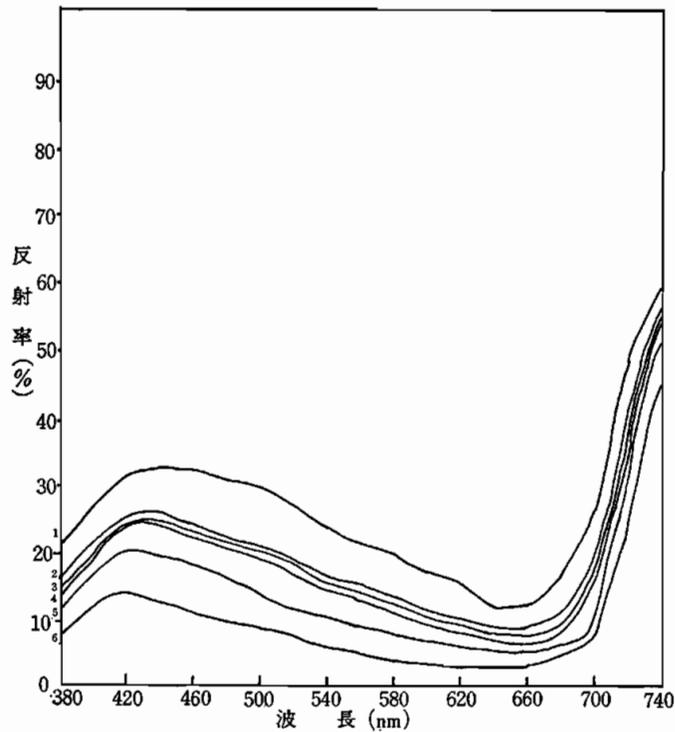


図6 インデゴ建絹染布の反射率曲線

表6 インデゴ建絹染布の測色値

染色回数	X D	Y D	Z D	X O D	Y O D	λd	Pe(%)
1	20.07	22.82	33.99	0.4180	0.3717	586.3	41.9
2	14.43	16.20	26.68	0.4168	0.3824	583.2	46.0
3	13.47	15.08	25.78	0.4189	0.3865	583.0	45.1
4	12.67	14.06	24.41	0.4163	0.3891	582.8	44.2
5	9.74	10.68	20.01	0.4157	0.3959	582.0	48.6
6	5.66	5.92	12.66	0.4070	0.4114	577.9	50.5

2.8.2 木綿布の反射率曲線と測色値

図7の反射率曲線は絹のそれよりも濃度の深いことが判明し、藍建綿布より純度は高く50%以上である。

表7 インデゴ建木綿染布の測色値

染色回数	X D	Y D	Z D	X O D	Y O D	λd	Pe(%)
1	13.07	14.33	26.26	0.4197	0.3986	581.3	51.3
2	12.89	14.16	25.34	0.4171	0.3950	580.8	50.9
3	11.28	12.33	22.75	0.4159	0.3973	580.3	50.9
4	10.78	11.76	21.77	0.4145	0.3973	580.0	50.5
5	10.00	10.88	20.53	0.4143	0.3988	579.4	50.5
6	7.13	7.64	15.18	0.4097	0.4023	578.2	50.5

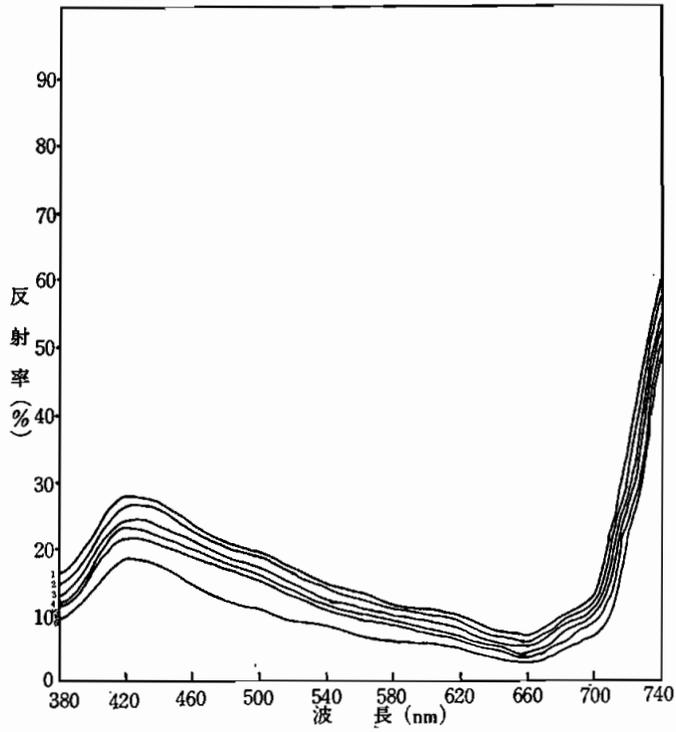


図7 インヂゴ建綿染布の反射率曲線

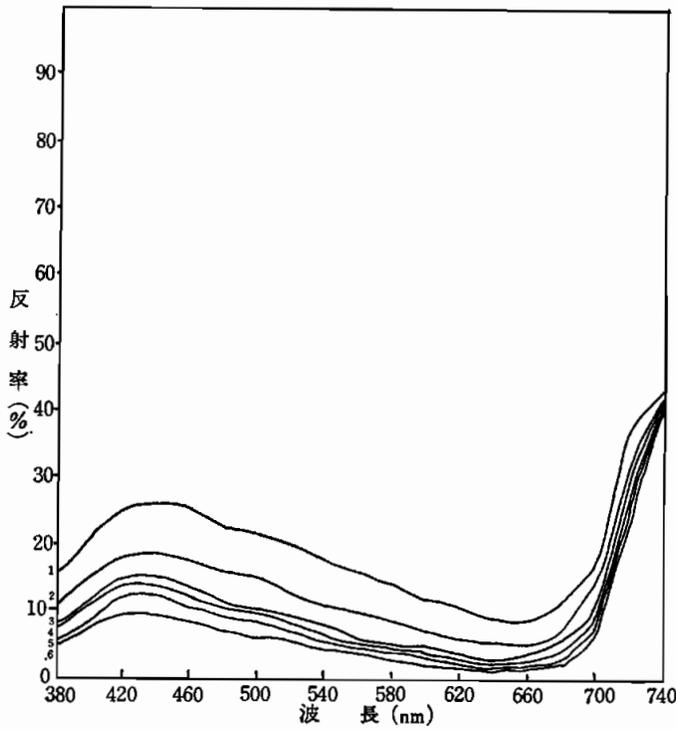


図8 インヂゴ建麻染布の反射率曲線

2.8.3 麻布の反射率曲線と測色値

麻の染色の優秀さは図8の反射率曲線を一見して認められ 620nm にその吸収曲線の最大深度が指摘できる。表8の測色値の主波長は 572nm で純度52%である。

表8 インヂゴ建麻染布の測色値

染色回数	XD	YD	ZD	XOD	YOD	λ_d	Pe(%)
1	4.42	4.62	10.57	0.4112	0.4148	577.2	52.3
2	3.18	3.19	7.65	0.4022	0.4233	574.9	52.6
3	3.37	3.43	8.08	0.4042	0.4201	574.9	51.8
4	3.07	3.10	7.14	0.3999	0.4188	574.9	52.3
5	3.06	3.07	7.12	0.3991	0.4205	574.9	52.3
6	2.54	2.43	5.67	0.3865	0.4282	572.8	52.3

3. 実験結果と考察

3.1 葉の色素

葉のメタノール抽出色素は Rf=0.85の主成分インヂゴの他に Rf=0.90, Rf=0.80 および Rf=0.59 を示す色素が薄層クロマトグラフィーによって存在することを認めた。これらの色素が藍建染色に関与すると考えられる。

3.2 藍還元菌

藍建醱酵液から藍還元菌を分離した。醱酵の進行と藍還元菌の増加は Parallel であり、著者の分離した桿状菌は通性嫌気性で斜面培地と穿刺培養とともに増殖する。現在同定¹²⁾中である。

3.3 藍建とインヂゴ還元建

藍建の Key Point は藍菌の適温と適 Ph に藍瓶を保つことにある。古代は夏期に乾藍と木灰を混合し温水を度々加えて藍菌の増殖を計り、木灰は常に飽和灰汁に保ったことが知られる。上代に石灰と小麦粉の使用と加熱によって四季染色を可能にしたのである。インヂゴの合成によりその還元で藍染が容易となり藍建は急速に衰微した。その理由は明白である。藍建染布はインヂゴ染布の持たない特有の“紺の香”がある。醱酵による香気物質が繊維に色素と共に定着すると解釈される。

3.4 藍建染布とインヂゴ染布

表9に藍建染布とインヂゴ染布の各最高値の純度を纏めて比較した。

表9 各種染布純度比例値

繊維材料	藍建 Pe(%)	インヂゴ建 Pe(%)	比例値
絹	40.5	50.0	0.80 : 1
木綿	47.0	51.3	0.92 : 1
麻	51.3	52.6	0.98 : 1

インヂゴ建は絹、木綿および麻いずれも Pe50%を越えており、植物繊維である木綿と

麻は動物纖維の絹よりも純度が高い。藍建においてもこの序列は変わらずその差を著しく開いている。各々の比例値を見ると藍建は天然色素による染色の中でも純度比較では優秀であることが判明した。特に麻は0.98：1という値で、古代に質布が藍建に用いられているのは経験による英知である。

終りに臨み、本研究に際し後藤捷一先生より「藍」に関する御懇切なるお教を賜りましたことと先生のお口添えにより本学図書館に三木産業株式会社より《阿波藍譜》のご寄贈を戴きました。厚く御礼申し上げます。色彩測定には機器使用の便宜を与えられました住友化学工業株式会社大阪製造所色彩研究室 村田幸男課長に感謝の意を表します。

文 献

1. A. G. Perkin, A. E. Everest "The natural organic colouring matters." London. (1918) p. 475.
2. 後藤捷一, 山川隆平 "染料植物譜" はくおう社 (1972) p. 217.
3. 万葉集; 9巻 1742, 高橋虫麻呂長歌.
4. 延喜式; 日本古典全集本に拠る.
5. Baeyer. ; Ber. **13** (1880) p. 254.
6. Alvarez. ; Compt. rend., **115** (1887) p. 286.
7. C. R. Noller "Text book of organic chemistry" Philadelphia. (1966) p. 571.
8. 三木文庫; "図説阿波藍" 三木産業株式会社 (1976) p. 29.
9. 新井清; 染色工業 **21** (1973) p. 142. K. Arai; Chemical Abstract. **18** (1974) 64998.
10. Choji Araki, Kiyoshi Arai; Memoirs of Kyoto Technical University. Science and Technology Vol. **3** (B) (1954) p. 7~23.
11. 村田幸男; "工業測色学" 繊維社 (1968) p. 130.
12. 新井清, 未発表.

Summary

Indigo has been known in India from a remote period of antiquity, and there exist very ancient records in Sanskrit describing its manufactures. That indigo plant *Polygonum tinctoria* Linn. comes to Japan through China with dyeing techniques in sixth century. Dyeing factor of natural indigo is mainly indican and three colouring matters.—were confirmed on TLC and colour reaction. Though in the Vat-dye Indigo, hydrolysis of the indican is mainly due to the action of its specific bacteria.

The present author, isolated one species of Indigo reducing bacterium in fermenting Vat-dye. Dyeing trials with natural indigo and indigo pure Vat, independently. Ramie cloth shows most deep blue colour against Silk cloth gives greenish blue colour.