

古代染色の化学的研究

第3報 古代黄蘗染について

新井 清*・高沢道孝*

Chemical Studies on Ancient Dyeing

III. On the Wobaku yellow dyeing of ancient

Kiyoshi Arai and Michitaka Takasawa

(1973年9月20日受理)

1. 緒 言

黄蘗 *Phellodendron amurense* Ruprecht は本州, 北海道, 中国北部, 朝鮮およびウズリ, アムールに亘って湿潤の土地に生ずるヘンルーダ科の落葉喬木である。樹皮の外層は厚いコルク質で, その内側に黄色の皮部があり黄蘗(キハダ)の名がある。この皮部の粉末は漢薬であり俗に黄柏(おうばく)と称して苦味健胃薬とする。キハダの粉末を煎じた汁を煮つめたカラメルは古風の胃薬「陀羅尼助」であり, ダラスケと呼ぶ。キハダの黄色色素は水溶性で, 繊維や皮類をよく染めるから古来より天然黄色染料として賞用されている。

この黄色色素¹⁾ は1878年 Martin, Squire 両氏によって, 西洋のメギ科 Berberidaceae に属する *Berberis vulgaris* L. に存在するベベルリン berberine であることが認められ, Perkin, Hummel 氏がベベルリンの構造を決定した。ベベルリンはイソキノリン系の植物塩基に属する化合物であり1911年 Pictet らはこの合成を成し遂げた。

ベベルリンを含有する植物は多科多種に見られ, 命名の由来する *Berberis vulgaris* L. は古くから欧州や英国では, この低木の茎から染料を抽出している。わが国のメギ *Berberis thunbergii* DC. も茎の煎汁を健胃薬とし眼炎の洗薬になるのでこの名がある。キンボウケ科の黄蓮(オウレン) *Coptis japonica* Makino も茎部は鮮黄色を呈し, 苦味健胃薬となりベベルリンを含有する。オウレンはキハダに先がけて古代染色²⁾ に用いられていたという。印度における黄色染にはミカン科 Rutaceae の低木でヒマラヤ山地にはびこる *Toddalia aculeata* Pers. が著名であり Perkin の研究で berberine を含むことが判明している。

以上の berberine 含有植物の origin の多種と分布からキハダ染は日本, 中国および朝鮮の三国共通のものであり, わが国へは, 製紙技術とともに染色法も大陸から伝えられたと思われる。その事はキハダの殺虫性をも, あわせて利用した奈良朝天平年間の写経紙のキハダ染の記録³⁾ と正倉院に保存された遺宝によって明らかである。

刈米達夫・北村四郎の著書⁴⁾ によるとキハダの項に「成分はberberine (0.6%), palmatine, phellodendrine, magnoflorine (以上アルカロイド)・obakulactone, obakunone, dictamnolide (以上苦味質)・粘質物7—8%。粘質物は主としてリノール酸のフィトステ

* 自然科学研究室

ロールエステルから成り、生薬の粉末に水を加えれば粘液状となる。ベルベリンおよびパルマチンは水に可溶であるが、塩酸、ヨード水素酸などを加えれば第四級水酸基が置換して水に難溶の塩化物、ヨウ化物を生ずる。ゆえに生薬を薄い塩酸で温浸し、浸液を冷却すれば粗製の塩化ベルベリンを析出する。これを製剤に応用する。また、ヨウ化物は水に最も難溶であるために、生薬中のベルベリンの定量に応用される。」と記載されている。これによって、キハダ染はキハダの熱水抽出液を染液とするのであるからベルベリン、パルマチンおよびリノール酸誘導体が染色に関与することになる。Perkin¹⁾は *barberry (Berberis vulgaris)* による染色について絹、ウールは直接に染まるが、木綿にはタンニンアンチモニイ媒染剤が必要であると述べている。キハダは木綿も媒染剤なしに染めるのであって、これには *barberry* に欠けている木綿繊維に親和性のある物質が存在することを示唆している。東西の古代染色には成分差による色相の差異と媒染剤の有無が化学的研究の興味あるテーマとなる。著者は東西のアカネ染の色相の差異はアントラキノンの二つの水酸基置換体の隣接する成分の差異という実験結果²⁾を得ているが、この場合は粘質物が因子と予想される。ダラニスケのカaramelには苦味の底に、かすかに糖臭があり、キハダの水溶液の触感に粘質物の主成分は水溶性多糖類である、と直感した。

Kohlenhydrate chemie は荒木長次先生門下の著者の一人(新井)にとって Lieblingsgebiet である。古代染色法の学理の解明は染色関与因子の探究であるとの立場から、古代染色の追跡とあわせて本研究を行なった。

2. 実 験

2.1 材 料

2.1.1 試験布

Bombyx 属の家蚕糸を用いて織った白色の晒し絹布を用いた。木綿は天竺もめんを絹と併用した。

2.1.2 試験紙

丹波黒谷楮紙と因州産雁皮紙を用いた。

2.1.3 キハダ

本州産のキハダ(水分=11.94%, 灰分=3.91%, メタノール可溶分=19.9%)を細碎して用いた。

2.2 キハダ水溶性成分の分離

2.2.1 キハダ水溶性成分の抽出: キハダ風乾粉末 10.0g を、容量 500ml の丸底フラスコに入れ、200ml の蒸溜水を加え、ディムロー冷却器を付けて、湯浴上に 1 時間加熱し、放冷後、抽出液と残渣を分け、残渣は再び 100ml の蒸溜水を以て同様に加熱抽出すること 2 回の後、抽出液を合わせて減圧下 40°C で濃縮し約 80ml とし 300ml のビーカーに移し、かきまぜながら酒精を沈澱が生じなくまで加える。沈澱を遠心分離(1 分間 3500 回転)によって上澄液と分かち。

2.2.2 黄色々素の単離: 2.2.1 で得た抽出液は黄褐色を呈し苦味がある。この液を減圧下に濃縮しシラップ(2.3g)とし、これに 5N-硫酸 30ml を 10ml ずつ 3 回加え温浴(50°C)に浸しながら可溶分を抽出する。放冷すると植物塩基の硫酸塩結晶が表面より生じてくる。5N-苛性ソーダ液を徐々に、かきまぜながら加え中和し放冷後、液を弱アルカリ性に(苛性ソーダ 1~2 滴)する。この液を分液漏斗に移し、エーテル 50ml をもって 3 回振り、エーテル層を集め無水炭酸加里を入れて脱水する。24 時間後エーテル溶液を減圧下に

濃縮し生じた黄色結晶をガラスフィルター上に集めた。

粗結晶収量=0.35g

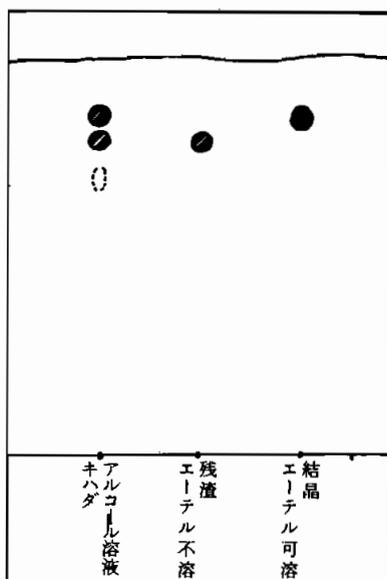
2.2.3 黄色々素の再結晶：上記の粗結晶を再びエーテル：アセトン混液1：1に溶かし黄色微針状結晶を得た。

再結晶収量=0.13g, 融点=143°C

2.2.4 黄色々素のペーパークロマトグラフィ：試料として 2.2.1 で得たアルコール溶液, 2.2.2 のエーテル不溶残渣および 2.23 の再結晶品をえらび, アルコール溶液はそのまま微量を毛細管に採り, 他は水溶液を毛細管に吸引させて, 東洋3紙 No.51 の20×40cmの原点にスポットして, 上昇法によって一次元クロマトグラフィを行なった。展開剤は, n-ブタノール-酢酸-水(4:1:2) 27~29°C, 20時間である。イソキノリン系の植物塩基は黄色を呈するので, 呈色剤にかける前に分離の状態が観察できる利点がある。呈色剤⁶⁾

として $SbCl_5-CHCl_3$ 飽和溶液を用いた。その結果第1図のペーパークロマトグラムを得た。Rf値と発色区別を第1表に示す。

キハダ水溶液の塩基は Rf 0.85, Rf 0.80 および微量の Rf 0.70 を示す3物質であり, それらはエーテルによる溶解度の差により分離されている。Rf 0.85 の結晶はベルリンである。



第1図 黄色色素のペーパークロマトグラム

第1表 Rf 値と発色による区別

試料	$SbCl_5-CHCl_3$ による発色	Rf
キハダ・アルコール溶液	橙	0.85
	橙	0.80
	淡黄	0.70
エーテル不溶残渣	橙	0.80
エーテル可溶結晶	橙	0.85

2.2.5 アルコール不溶沈澱(粘質物)：2.2.1 で得られたアルコール不溶沈澱は灰色である。99%アルコールついでエーテルにて沈澱を洗浄し固く絞って真空乾燥器中でシリカゲル上で吸引乾燥した。

灰色粉末収量=0.89g

上の灰色粉末 0.50g を 50ml の熱湯に溶かし, 骨炭少量を加えてヌツチエを用いて清澄濾液とした後, 20ml に減圧下に濃縮し倍量のアルコールをかくはんしつつ加え白色の沈澱を得てガラスフィルター上に移し無水アルコール, ついでエーテルで洗浄し真空乾燥により粘質物を精製した。

白色粘質物収量=0.31g

2.2.6 白色粘質物の加水分解：上記白色粘質物 30mg を採り, 容量 25ml のナス型コルベンに入れ, 1N-硫酸 2ml を加え, デイムロー冷却器を付けて, 湯浴上に1時間加熱した。放冷後, 冷却器を取り去って, コルベンの内容物を 100ml のピーカに移し, 炭酸バリウムで液を中和し, 硫酸バリウムの白色沈澱を濾別して, 濾液を洗滌液と共に減圧濃縮

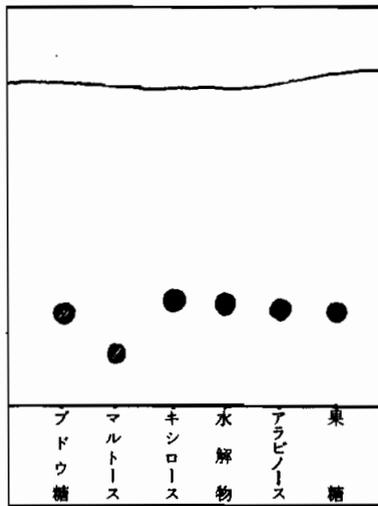
して淡黄色の水解シラップを得た。

収量=22mg.

この水解シラップは甘く、フェーリング溶液を直ちに還元し、オルシン反応は顕著である。

2.2.7 粘質物水解シラップのペーパークロマトグラフィ⁷⁾

毛細管の先端を水解シラップに突き刺し、微量を採り、次いでガラス板上の水滴に触れ、水解シラップを水溶液とした。これを試料とし、東洋ろ紙No.51の25×40cmの原点にスポットした。対照試料として、ブドウ糖、果糖、マルトース、キシロースおよびアラビノースをそれぞれ微量(5 μ)水溶液として原点に並べてスポットした。展開液はn-ブタノール-酢酸-水(4:1:2)、上昇法により25°Cで30時間行なった。呈色剤はo-アミノフェノール-燐酸-アルコール液である。第2図のペーパークロマトグラムを得た。



第2図 粘質物水解シラップのペーパークロマトグラム

それらのRf値と発色による区別を第2表に示す。

この結果は粘質物水解物はペントースであることを示している。

第2表 Rf値と発色による区別

試料	Rf	0-アミノフェノールによる発色
ブドウ糖	0.28	褐色
マルトース	0.16	褐色
キシロース	0.33	青色
水解物	0.32	青色
アラビノース	0.30	青色
果糖	0.29	黄色

2.3 染色実験〔布〕

2.3.1 試験布の水洗: 絹および木綿は沸騰蒸留水中に5分間浸し糊を去り、蒸留水中で洗い風乾して用いた。

2.3.2 染色条件染液の調製: 500mlのピーカに200mlの湯(98°C)を入れ沸とう水浴中に浸した後、キハダ10gを木綿袋(7×10cm)に入れ紐で口を結んでピーカ中に浸し、10分間漬けて黄色素を抽出させそれを染液とした。毎回同様に浸出液を得て4回使用し、5回目の染色からキハダを更新した。

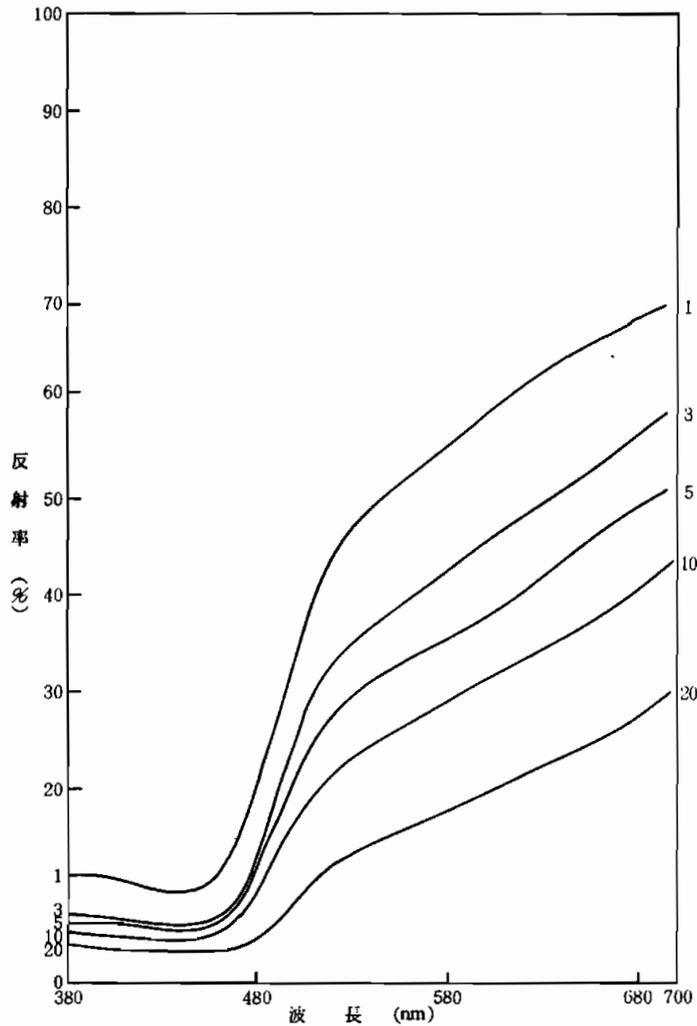
染色: 染液100mlづつを250mlのピーカに移し、98~100°Cの湯浴中に浸し、絹布および綿布をそれぞれ10min. 液中に漬けて後、10分間放冷してピーカより取出し、水中に3秒すすいでから絞って風乾した。1回染色毎に測定用のstripを切放つことは既報⁸⁾の実験と同じである。

2.3.3 染色布の色変化

2.3.2で得た染色の各段階の資料について、島津製光電色彩計によって、可視部の反射率曲線を求め、Digital計算表示装置で色の三刺激値X, Y, Zを計算した。

2.3.4 絹のキハダ染布の反射率曲線と測色値

各段階の染布の中から1回、3回、5回、10回および20回処理の結果を第3図に示す。



第3図 キハダ染絹布の反射率曲線

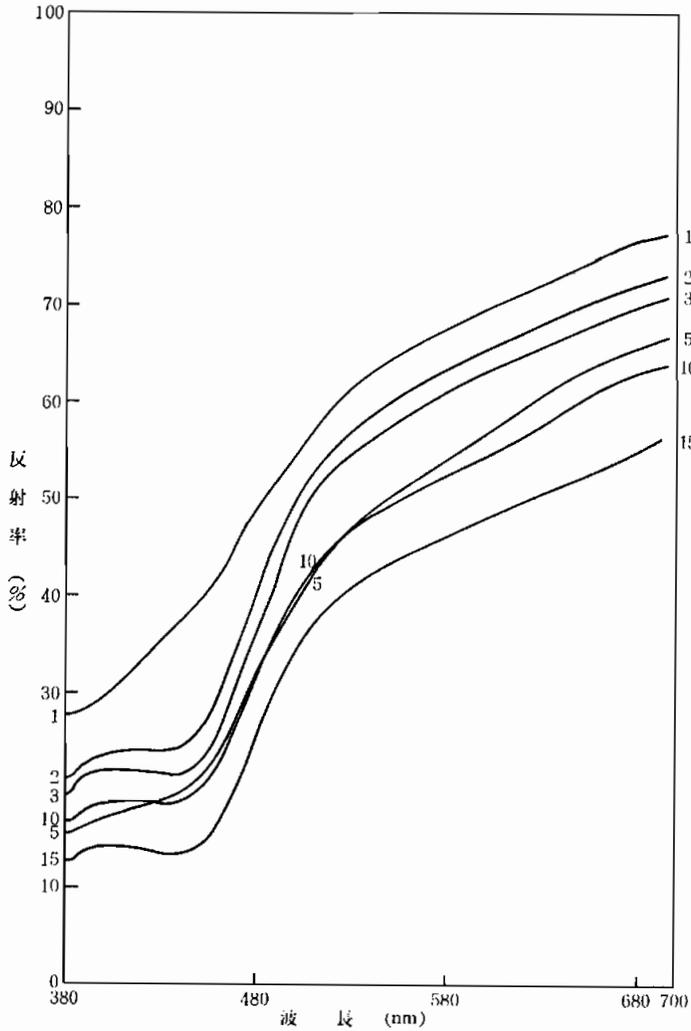
測色値は文献記載⁹⁾の如く X, Y, Z の比率 x, y, z の和が1となるので x, y を用いて C. I. E 色度座標によって λ_d および $P_e(\%)$ を求めた。これを第3表に示す。

第3表 キハダ染絹布

絹布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	47.8	50.5	16.6	0.4160	0.4395	575.0C	61.3
3	36.9	38.5	10.9	0.4276	0.4461	576.0C	66.0
5	31.15	32.4	9.8	0.4247	0.4417	576.0C	64.3
10	25.5	26.25	8.05	0.4264	0.4389	577.0C	64.5
20	16.05	15.8	5.05	0.4350	0.4282	579.0C	63.6

染色1回で主波長(λ_d)が575nmとなり黄色鮮やかな色調を得る。3回と5回はほぼ同じで色彩は最高に達する。(P₀大)

2.3.5 木綿のキハダ染布の反射率曲線と測色値



第4図 キハダ染綿布の反射率曲線

第4表 キハダ染綿布

綿布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	P ₀ (%)
1	61.9	64.2	48.9	0.3537	0.3669	575.0C	25.1
2	56.4	59.8	35.5	0.3719	0.3940	574.0C	37.5
3	53.9	57.3	32.2	0.3760	0.3997	574.0C	39.8
5	48.4	50.3	28.5	0.3805	0.3954	575.5C	39.6
10	46.6	49.2	28.1	0.3761	0.3971	574.5C	39.4
15	40.5	43.1	21.2	0.3865	0.4113	574.5C	45.7

各段階の染布の中から1回、2回、3回、5回、10回および15回の処理の結果を第4図に示し、下段に測色値を第4表に示す。

第4図によると回を重ねるごとに色素の吸収は増している。第4表に λ_a はほぼ1定していて濃度が増し (Y 値小) 色も冴えてくる。

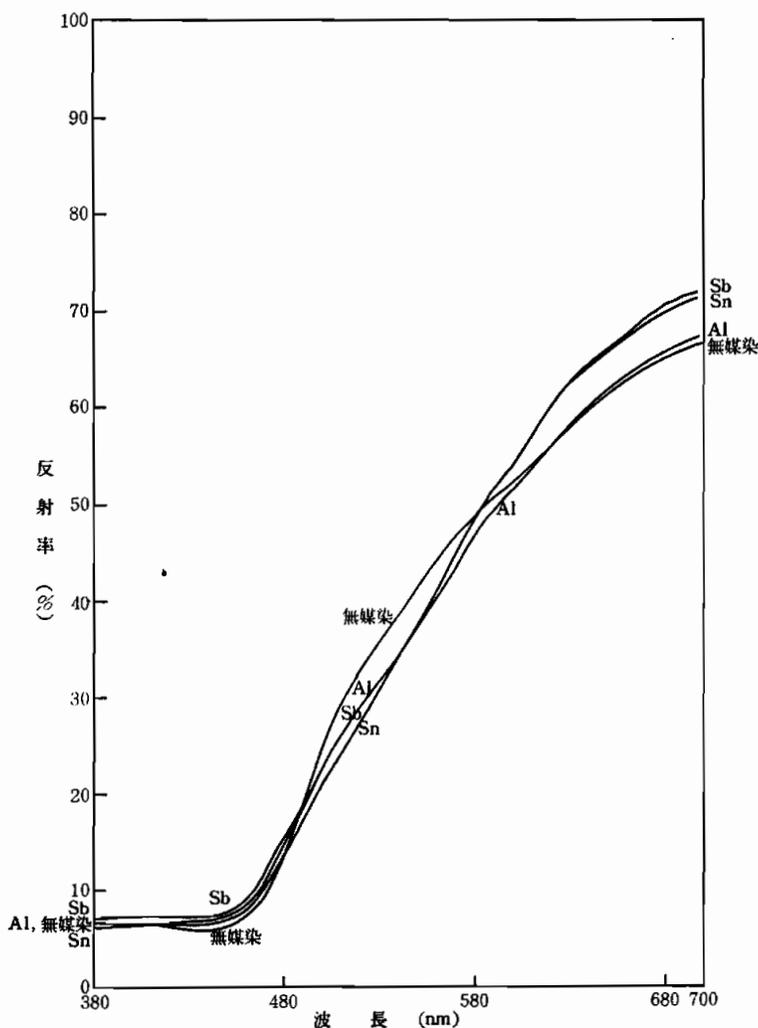
2.4 キハダ染における媒染剤の効果

2.4.1 染色と媒染条件

500ml のピーカに 60°C の温水 200ml を入れ、黄蘗 10g を木綿袋に収めたものを漬け、60°C の湯浴中にピーカを保ち30分間、色素を抽出する。木綿袋を取り去り、その抽出液に絹および木綿を入れそれぞれ (10×10cm) 30分間染色する。染色後、5×5 cm の布4枚ずつに切断し、1枚は3秒間水洗して風乾し、3枚分は Alum 2% 液、SnCl₂ 2% 液および SbCl₃ 2% 液にそれぞれ5分間浸した後、無媒染の布と同様に水洗し風乾する。

2.4.2 絹のキハダ染媒染布の反射率曲線と測色値

4枚の染布の反射率曲線図を第5図に、測色値を第5表に示す。



第5図 キハダ染絹布 (媒染) の反射率曲線

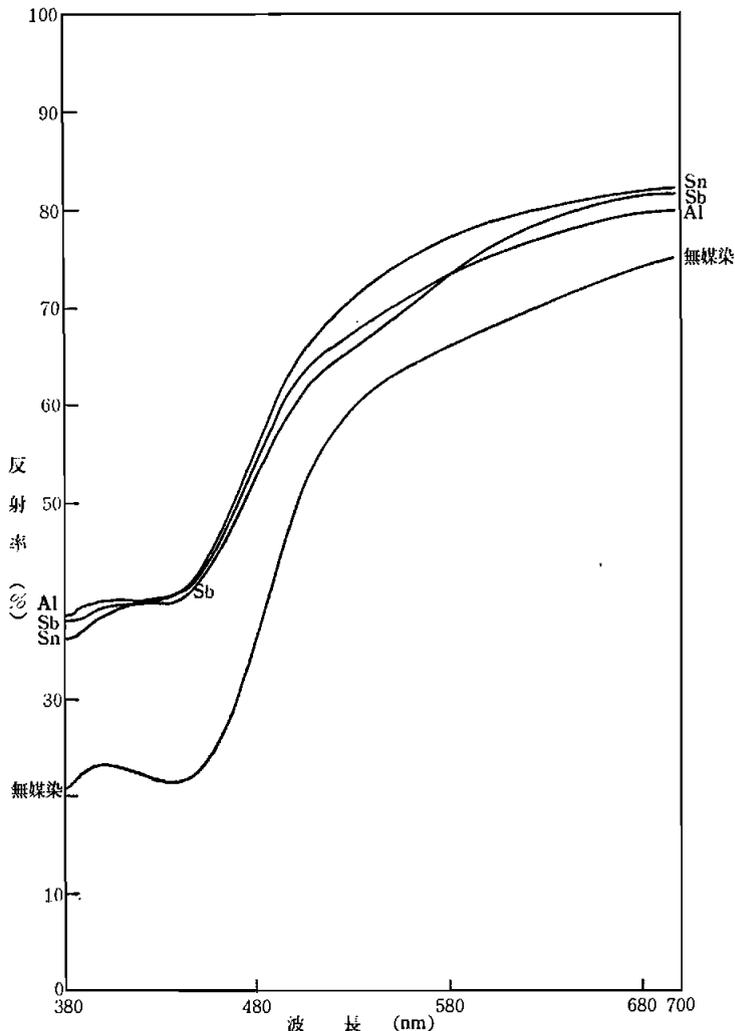
第5表 キハダ染絹布(媒染)

媒染の類	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
なし	41.2	41.3	10.9	0.4421	0.4432	578.0C	69.5
Al	40.3	39.1	11.5	0.4433	0.4301	580.0C	66.4
Sn	42.2	39.8	10.9	0.4543	0.4284	581.0C	68.7
Sb	42.5	40.4	12.1	0.4471	0.4255	580.5C	65.7

第5図の各染布の曲線は 600nm 付近で1本になり交錯している。その少し前の黄色部において Sn が最も深い Hue の位置を占めている。第5表の測色値によって主波長 581 nm を示している。Pe も Al, Sb より大である。

2.4.3 木綿のキハダ染媒染布の反射率曲線と測色値

それぞれの染布の反射率曲線を第6図に、同じく測色値を第6表に示す。



第6図 キハダ染綿布(媒染)の反射率曲線

第6表 キハダ染綿布(媒染)

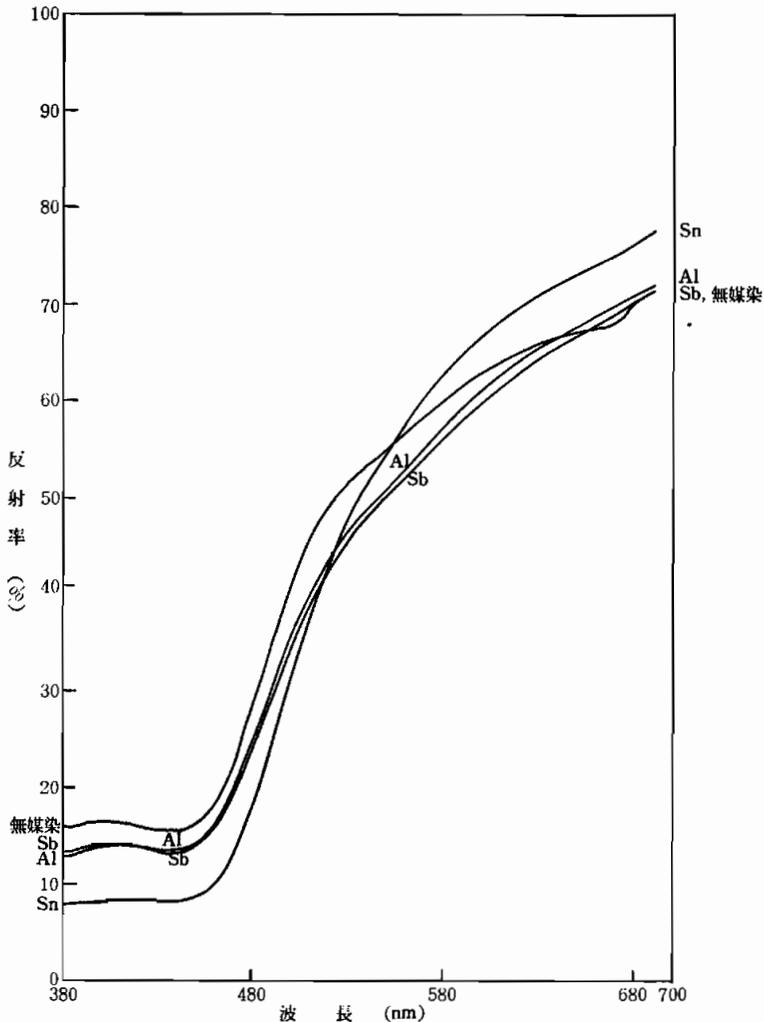
媒染の種類	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
なし	57.7	61.8	32.4	0.3799	0.4068	574.0C	42.7
Al	67.0	70.1	54.55	0.3496	0.3658	574.0C	23.5
Sn	69.7	73.3	55.05	0.3519	0.3701	573.0C	25.7
Sb	67.2	69.45	53.65	0.3531	0.3650	576.0C	24.7

第6図の最下段にある無媒染のものが第6表でY値最小でPe値大きく媒染効果は少ない様に見られるが、媒染剤の三者のうちSbのY値がやや低い。

2.5 染色実験〔和紙〕

2.5.1 染色の条件

2.4.1 によって得た染液を直径12cmのペトリ皿4枚に20mlずつ分注し25°Cにおい



第7図 楮キハダ染紙の反射率曲線

て、5×5 cm の同種類の和紙片を浸し染めにする。ピンセットにて写真現象印画紙を取扱う様に、気泡の付着しない様に注意し、ペトリ皿を動かし、紙を時々裏返してムラ染を防ぐ。浸し染め30分間の後に3枚をそれぞれ2.4.1の媒染液に5分間浸し、再び各々の元のペトリ皿に移して、さらに30分間染液に漬けた。無媒染のものは浸し染の時間を同一にした。それぞれ水洗槽を別にして水洗後、風乾した。

2.5.2 楮キハダ染色紙の反射率曲線と測色値

2.5.1の処理によって得た楮(こうぞ)の染色紙の反射率曲線を第7図に、測色値を第7表に示す。

第7表 楮キハダ染紙

媒染の類	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
なし	52.1	54.85	24.35	0.3968	0.4177	575.0C	50.6
Al	49.9	51.35	21.5	0.4065	0.4183	576.5C	53.7
Sn	53.0	54.5	14.8	0.4337	0.4456	577.0C	67.9
Sb	49.1	50.5	21.2	0.4065	0.4180	576.5C	53.7

4紙とも黄色素をよく吸着しており、媒染効果も第7図の反射率曲線によっても認められ色調はSbのものが第7表からY値の小さいことから最も濃いことが判明する。

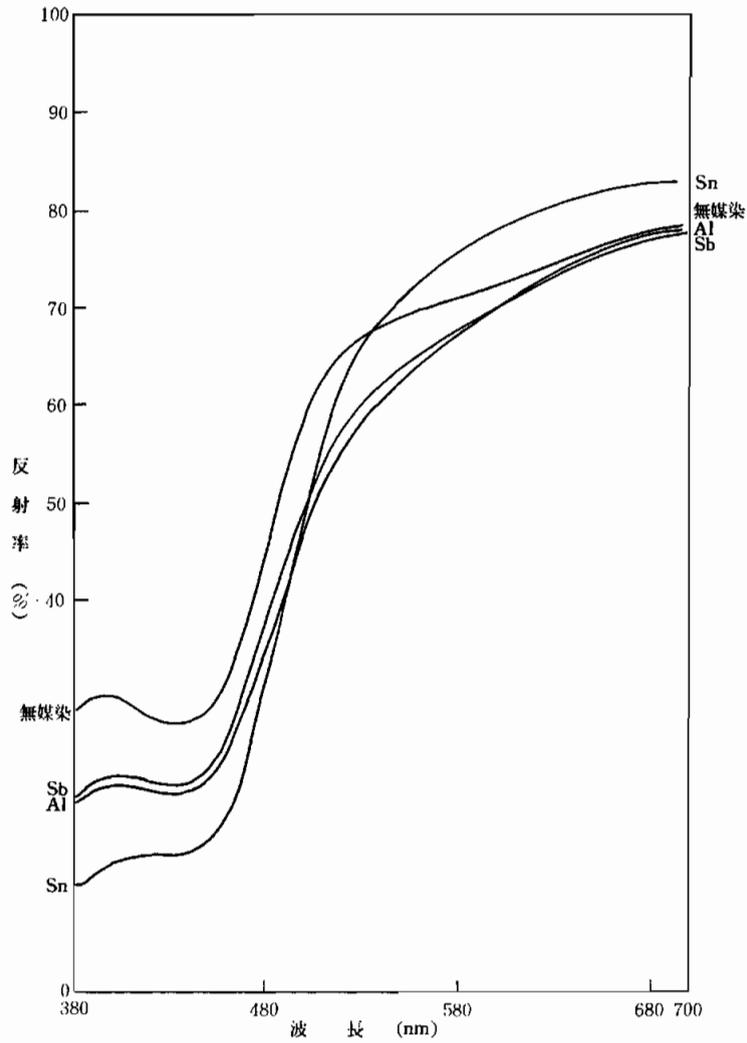
2.5.3 雁皮キハダ染色紙の反射率曲線と測色値

雁皮(がんび)紙の浸し染め処理の反射率曲線図を第8図に、その測色値を第8表に示す。

第8図の反射率曲線は第7図と似ており、Snは短波長において下段にあるが、500nmにおいてSbと交替する。このことは黄色帯に至って色相の深いことを意味している。

第8表 雁皮キハダ染紙

媒染の類	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
なし	62.7	67.8	39.8	0.3682	0.3981	573.0C	38.5
Al	58.6	61.7	30.6	0.3883	0.4089	575.5C	46.4
Sn	63.5	68.5	24.1	0.4068	0.4388	574.0C	58.8
Sb	59.1	62.7	32.1	0.3840	0.4078	575.0C	44.7

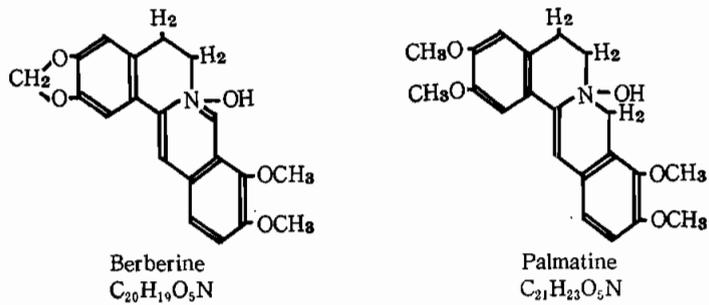


第8図 雁皮キハダ染紙の反射率曲線

3. 実験結果と考察

3.1 キハダ水溶性成分について

3.1.1 黄色植物塩基



第9図 ベルベリンとパルマチン

キハダの水溶性成分がキハダ染の染色関与因子であることは論をまたない。水溶性成分のうち、黄色々素としての植物塩基ベルベリンを単離して最大の染色因子であることを追認した。さらにペーパークロマトグラフィによって Rf 0.80 を与えるものがある。これはイソキノリン核を持つベルベリンの近縁体であるパルマチンと推定される。

3.1.2 粘質物

キハダ水溶液からアルコールによって粘質物を沈澱させた。その水解物の性状とペーパークロマトグラムから origin はペントーザン (pentosan) であることを確認した。喬木類の皮部から単一ペントースより成る水溶性多糖類が見出された例¹⁰⁾ は希少である。Rf がキシロースとアラビノーノースの中間にあって、Holz-zucker と称せられる xylose の公算が多いが、これからの興味ある課題である。

3.2 キハダ染について

3.2.1 染布: キハダ染は絹、木綿および和紙に簡単に結合して最も容易な染色である。キハダは 50~60°C で抽出しても色素がよく溶け出し、粘質物を伴う。絹は特に染色のよい事はこの実験においても同様である。木綿は絹に較べて染着はおそく回を重ねる方がよいことが判明する。

3.2.2 媒染剤の効果¹¹⁾ について: 絹はスズ塩化物を良く吸着して増量に用いられるのは周知の事実であるが、媒染剤としても効果があり黄金色を帯びる。木綿はアンチモンと親和性がある。このことは緒言に触れており、予想通りである。

3.2.3 染紙: 楮が雁皮より良く染まるのは雁皮組織中のヘミーセルロースが繊維に密に結合しており、楮繊維に較べて色素の吸着される Space が少ないと解釈される。逆に、粘質物とともにキハダの色素は繊維の粗である楮に良く吸着すると考えられる。

4. 総 括

4.1 キハダ染の染着因子は主にベルベリンであり、少量成分のパルマチンもこれに関与する。粘質物はペントーザンが主成分であることを確定した。これは新発見である。

4.2 キハダ染には媒染剤を特に必要としないが絹と Sn, 木綿と Sb の親和性がこの染色にも認められた。

終りに臨み色彩測定に際して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 村田幸男先生に厚く御礼を申し上げます。

文 献

1. A. G. Perkin, A. E. Everest; "The natural organic colouring matters" London. (1918) p. 579.
2. 上村六郎; "日本の草木染" 京都書院 (1966) p. 38.
3. 正倉院事務所編; "正倉院の紙" 日本経済新聞社 (1970) p. 1~169.
4. 刈米達夫, 北村四郎; "薬用植物分類学" 広川書店 (1971) p. 146.
5. 新井 清, 高沢道孝; 未発表.
6. D. Lawday; Nature **170** (1952) p. 415.
7. 荒木長次; "実験化学講座" **22** (1958) p. 491.
8. 新井 清, 大岩さつき, 井村三郎; 本誌 **1** (1972) p. 1.
9. 村田幸男; "工業測色学" 繊維社 (1968) p. 130.
10. S. Coffey et al.,; "Rodd's chemistry of Carbon Compounds" I-F (1967) p. 670.

-
11. 新井 清：染色工業 **21** (1973) p.412.

Summary

The Wobaku yellow dyeing is the most ancient dyeing. Its dyeing factor of this dyeing is mainly beryberine, and small quantity, palmatine is related to its dyeing, too. These water extract usually contain water-soluble polysaccharide. It is new invention that mucilage mainly consists of pentosan. This Wobaku yellow dyeing is not in need of mordant. It was recognized that each affinity of two pairs of silk and tin, cotton and antimony existed.