# 古代染色の化学的研究 第6報 古代梔子染について

新井 清\*·伊藤利也·高尾寿美子\*\*

Chemical Studies on Ancient Dyeing VI. On the cape jasmine dyeing of ancient

Kiyoshi Arai, Toshiya Itō and Sumiko Takao (1976年9月30日受理)

## 1. 緒 雪

クチナシ(Gardenia jasminoides Ellis) は東亜特産の暖地植物<sup>10</sup>である。中国の黄河以南,日本では本州中南部、四国、九州および沖縄に自住し、常緑の低木で晩春に咲く白花は甘い佳香を放ち、初冬に橙色の実が熟す。との実を中国では山梔子(さんさし)と呼び、漢王朝にはその消炎止血の薬効が知られ、熱水抽出液は黄色染料として用いられていた。漢語にとの植物の異名がすとぶる多く単に梔(し)一字で示され梔子、巵子、肥梔、慈母、枝子と書かれるのは実を示したものであろう。花は白玉花、白蛸花と記されるが、黄枝花、黄梔花の語は黄色の花種を指すものである。わが国で文献上の記載は肥前風土記<sup>20</sup>に「日値嘉島則有檳榔、木蘭、梔子……」と現在の五島列島に自生する植物の中に現われる。久知奈之の語はとの熟果が口を開けない観察から生れ、古今和歌集<sup>30</sup>の巻第19に、次の歌がある。

みみなしの山のくちなし得てしかな思ひの色のしたぞめにせん

大和の耳成山のくちなしを得て緋色の下染めにしようと云うこの歌から註に頼らずとも平安朝期にはクチナシの染液で黄に染め、ベニバナの交染で緋色に染めあげる技術が周知されていたことを物語っている。「延喜式り」に梔子を用いる染色に、紅花との交染による「深支子」と「浅支子」があり、前者は綾一疋の交染に、支子1斗、紅花大12両を用い紅緋色に仕上げるのに対して後者は支子2升で浅黄に染め紅花小三両で交染する。その発色は橙色であり、本来の支子のみの染色は「黄支子」と記述されて支子1斗をもって媒染剤を用いない。クチナシは山野に自生し、植栽され品種も豊かになり、わが国では最も身近な染用植物である。中国、台湾で白玉花を結髪の飾りとした古習があり、食用染料としても使った。東海道藤枝宿の瀬戸乃染飯や豊後染飯は今に残る古習である。

クチナシの温水抽出液の色素の研究は1858年 Rochleder, Mayer<sup>5)</sup> 両氏によって中国産の山梔子から赤色の固体を得て、この色素がサフラン (*Crocus satius*) から抽出される Crocin と同じ物質であることを認めたことから始まる。彼等は西洋茜から得られる Chlorogenin をも認めているのは興味深い、その後サフランを材料として諸家によって Crocin が追究され、F. Decker は1915年 Crocin を加水分解して Crocetin を得た、Crocin および Crocetin の構造決定と合成は Karrer<sup>6)</sup>およびその協同研究者によって1927~

<sup>\*</sup> 自然科学研究室 \*\* 現姓吉見寿美子

Crocin C<sub>44</sub>H<sub>64</sub>O<sub>24</sub>

⊠ I. Crocin C<sub>44</sub>H<sub>64</sub>O<sub>24</sub>

1933年に亘って行われた.

カロチノイド色素群の研究は Vitamin A の研究と関連して Kuhn 一派が競って Crocetin の立体異性体とその挙動も解明されている。図 I の Crocetin の構造は共役二重結合が 7 個存在し、炭素連鎖が長くなる程その物質の色は濃くなり、吸収極大は長波長に近づく発色団として認められ、両端の 2 個のカルボキシル基は助色団である。同じ配糖体を成分とするサフランとクチナシを比較すると、 サフランでは花の柱頭を古代から黄色染料と香料を兼ねて利用し、1 ポンドの染料はその柱頭(stigmas)7000本に相当する。高価で貴重である。クチナシは身近に得られ染料として最も染め易い。サフランも原産地<sup>80</sup>は東国でトルコから西漸してイタリヤ、シシリーからスペインに移って欧洲諸国に広まった植物である。英国中世のサフラン飯子やスペインの arroz con pollo は鶏肉と米飯を混ぜサフランで黄金色にして香りを放つ大皿料理であり、東洋の白玉花の調理とクチナシの染飯など東西規を一つにしている。サフランの黄色染色には染着効果をあげるためにアルミニウムやスズの塩を媒染剤として用いるが、クチナシは直染のみである。

このことは同じ色素配糖体を利用していても、クチナシには染着効果を助長する水溶性 成分が含まれているのではないか. さきに西洋のベルベリン含有の黄色染料植物は金属媒 染を必要とし、東洋のベルベリン塩基を持つキハダは水溶性多糖質®が含まれており、これ が助剤となっていることを報じた. クチナシの場合も染着因子を調べることによって判明すると考え、延喜式の処法による黄支子染色を行ない、あわせて金属塩の媒染を試み、多角的に確かめるべく本研究を実施した.

#### 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剥布を用いた。木綿は天竺未晒木綿を絹と併用した。

## 2. 1. 2 クチナシ果実

南紀産クチナシを乳鉢に入れ細砕して用いた。水分--10·13%, 灰分--4·02%, メタノール可溶分--27·20%。

#### 2. 1. 3 棒灰

日本在来種のヤマツバキの葉を、京都府綴喜郡男山の山中で昭和51年5月9日に採集し、 これを風乾の後に古法通り灰化<sup>10)</sup>した。

## 2. 1. 4 棒灰汁

精練用の灰汁として、飽和水溶液を作り、使用に当って 倍量の水で稀め ph=9·5 で用いた。

#### 2. 2 クチナシ水溶性成分の分離

## 2. 2. 1 クチナシ水溶性成分の抽出

クチナシ風乾粉末5.0g(無灰乾燥分として4.29g) を容量300ml の丸底フラスコに入れ,150ml の蒸溜水を加え,デイムロー冷却器をつけて,湯浴上に1時間加熱し,放冷の後,溶出液と残渣を分け,残渣は再び100ml の蒸溜水をもって同様に加熱抽出すること2回の後,抽出液を合わせ,減圧下 $40^{\circ}$ C で濃縮し,約½量80ml とし300ml 容量のビーカーに移す。液をかきまぜながら99%アルコールを沈澱が生じなくなるまで加える。沈澱を遠心分離(1分間3500剣転)によって上澄液と分ける。

#### 2. 2. 2 アルコール可溶分

 $2 \cdot 2 \cdot 1$  で得たアルコール溶液は橙赤色を呈する。この液を減圧下 $37^{\circ}$ C で濃縮して、シラップ(1.25g) とし、これの1.0g を100ml の丸底フラスコに採り、25ml のエーテルを加え、防湿塩化カルシウム管をつけたデイムロー冷却管をセットして、電熱バス上で、液の沸騰温度で 1 時間還流し、エーテル溶液を冷却後に、200ml のマイエル・フラスコに 3 回に亘って繰返し集め、芒硝を加えて一夜放置後、泸過し、泸液を減圧下 $30^{\circ}$ C で 濃縮し、得られた橙色のシラップは間も無く結晶状に固化した。

収量=3.0mg

## 2. 2. 3 水溶性色素の薄層クロマトグラフィ

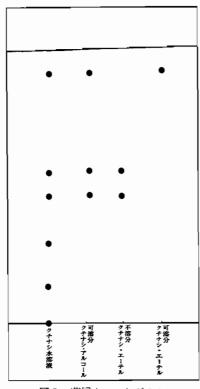


図2. 薄層クロマトグラム

試料として2・2・1で得た水溶液, 2・2・2のアルコール可溶分シラップ, エーテル不溶シラップおよびエーテル可溶結晶状固体をえらび, 水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, 20×10 cm のガラス板上に厚さ 0.25 mmにメルク製シリカゲルを塗布した原点にスポットした。展開剤は

表 I. Rf 値と発色による区別

試	料	10%H₂S る発色	ひょによ	Rf
		紫	色	0, 92
		紫	ft.	0, 67
クチナシ	k溶液	紫	色	0, 53
		揭	色	0, 38
		褐	色	0.18
		紫	色	0, 92
クチナショ コール可能		紫	色	0, 67
	H /3	紫	匜	0, 53
クチナシ	• I —	紫	色	0, 67
テル不溶タ	Ť	紫	色	0,53
クチナシ テル <b>可</b> 溶タ	· エー 分	紫	色	0, 92

クロロホルムーメタノール 3:2 の混液で $26^{\circ}$ C, 2 時間である.呈色剤は10%硫酸液を用い, $140^{\circ}$ C 5 分間保って図 2 の薄層クロマトグラムを得た.その Rf 値と発色区別を表 I に示す.

クチナシ水溶成分は原点に留まる物質以外に Rf 0.92, Rf 0.67, Rf 0.53, Rf 0.38 および Rf 0.18 を示す物質が認められ、 アルコール可溶分は原点に留まる物質を分離している. エーテル抽出によって分離された物質は Rf0.92 の単一スポットを示している.

#### 2. 2. 4 エーテル不溶分色素の薄層クロマトグラフィ

ェーテル不溶分は Rf 0.67 と Rf 0.53 が顕著であり Rf 0.38と Rf 0.18 は trace である。前二者を分離のために  $2 \cdot 2 \cdot 3$  と同じ条件でプレートの原点の line にエーテル不溶分1007g を毛細管から数回に亘って塗布し,展開の後,  $2 \cdot 2 \cdot 3$  のプレート と 並 べ Rf 0.67 付近と Rf 0.53 付近を定規を当てスパーテルで水平に掻き取った。各々を小試験管に入れ温水で色素を抽出し,内径 3 mm のミクロ管に分けて入れ,色素の呈色反応を行なう。

### 2. 2. 5 色素の微量呈色反応11)

2・2・4で分離した Rf 0.67, Rf 0.53 およびエーテルで抽出した 2・2・2の結晶 (Rf0.92) をミクロ管に分注し、それぞれ三塩化アンチモン一クロロホルム溶液、アニリンおよびフェーリング溶液をもって呈色反応を行なった。その結果を表 2 に示す。

—— 試	料	フエーリング溶液	ア	=	ij	ン	SbCl <sub>3</sub> -CHCl <sub>3</sub>
Rf	0.92	-			_		暗 青 色 カロチン反応共
Rf	0.67		クロ	昭 オセチ	ド色ン反	応卄	_
Rf	0, 53	14		-	-		_

表2. クチナシ色素成分の呈色反応

Rf 0.92 を示す色素はフェーリング溶液, アニリンと反応せず三塩化アンチモンークロロホルム溶液によって直ちに褐色となり次第に暗青色に変わりクロロホルム層に紫の量を現わし共役2 重結合11個以上を持つカロチン反応を示した。Rf 0.67 の色素はフェーリング溶液のアルカリによって紅色から褐色になるが,変化せず, アニリンによって暗赤色となり, クロセチン特有の呈色を示す。Rf 0.53 の色素はフェーリング溶液を選元し配糖体クロシンであり,三塩化アンチモンークロロホルム溶液で褐色に留まり, アニリンによって冷時変化せず加熱によってのみ赤褐色となる。

#### 2. 2. 5 アルコール不溶沈澱(粘質物)

2・2・1で得たアルコール不溶沈澱は灰色である。99%アルコール、ついでエーテルをもって沈澱を洗浄し、固く絞り真空乾燥器中でシリカゲル上で吸引乾燥した。

灰白色粉末収量=0.87g

上記灰白色粉末 0.50g. を50ml の熱湯に溶かし、活性炭小量を加え80°C の湯浴上に15分保った後、ヌッチェを用いて清澄炉液として、20ml に減圧下に濃縮する。これに 倍量のアルコールをかきまぜ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。

白色粉末収量=0.36g

## 2. 2. 6 白色粘質物の加水分解

上記の白色粉末25mg を秤り, 容量 25ml のナス型コルベンに入れ, 2 N—HCl 2 ml を

加え、ディムロー冷却管を付けて、湯浴上に2時間加熱した、放冷後、コルベンの内容液を沪過し、フーマス質を除き、蒸溜水を加えて濃縮し excess の塩酸を放遂した後、水解液をシラップとした、淡黄色シラップ収量=21mg.

このシラップは甘味と同時に酸味を持ち、フェーリング溶液を直ちに還元し、オルシン反応も顕著である.

#### 2. 2. 8 粘質物水解物のペーパークロマトグラフィ

東洋沖紙No.  $51030 \times 40$  cm の原点に1.5cmの間隔を保って、試料(57)を水溶液としてスポットした。対照試料として、左端からブドウ糖、ガラクトース、マンノース、果糖、マルトース、セロビオースおよびリボースを並べた。右端よりガラクチュロン酸、グルクロン酸、グルクロン酸ラクトン、アラビノース、キシロースおよびラムノースを未知試料の両側に配置した。展開液は n- ブタノールー酢酸- 水(4:1:2),上昇法により  $26\sim 28^{\circ}$ C、24時間行なった。呈色剤は0- アミノフェノールー燐酸- アルコール液である。図3のペーパークロマトグラムを得た。その Rf 値と発色による区別を表3に示す。この結果は粘質物の組成がラムノース、アラビノース、ガラクトースの中性糖とウロン酸であることが判明する。ウロン酸としては水解条件によってグルクロン酸ならばそのラクトンのスポットも顕われるが、ここでは単一のスポットでグルクロン酸では無くガラクチュロン酸であることは間違いない。 Rf0.08 および Rf0.03 は4つの成分糖によるオリ

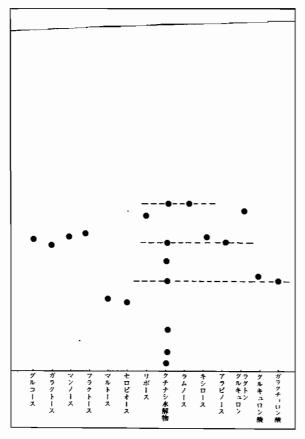


図3. ペーパークロマトグラム

表3. Rf 値と発色による区別

試料,	Rf	エノー	ミノフルによ
		る発色	
グルコース	0.36	褐	色
ガラクトス	0.34	松	色
マンノース	0.38	拟	色
フラクトース	0.39	黄	色
マルトース	0.21	裀	色
セロビオース	0.20	裀	色
リボース	0.45	زار	色
クチナシー	0.49	黄	色
水 解 物	0.36	群	色
	0.32	档	色
	0.27	紫	色
	0, 13	紫	色
į	0.08	紫	色
;	0.03	褐	色
ラムノース	0, 49	黄	仾
キシロース	0, 39	ili)	色
アラビノース	0, 37	ιij	色
グルキュロノ ・ラクトン	0.47	紫	色
グルキュロン <b>骸</b>	0, 29	紫	色
ガラクチュロ ン <b>酸</b>	0. 28	紫	色
		L <b>.</b>	

ゴ糖であり、そのうち紫色を示すものが2つあってガラクチュロン酸の占める割合の大きいことが判明した。

## 2. 3 染色実験

# 2. 3. 1 試験布の精練

絹および木綿布は1Lのビーカー中に $2 \cdot 1 \cdot 4$  で調製した ph = 9.5の椿灰汁 500 ml を入れ、沸騰温度に湯浴上で保った後に、投入して、ガラス棒でかきまぜ1時間精練した後、冷水で洗い、再び沸騰蒸溜水中に漬け、吸着した灰汁の金属塩を除く。5 分間の後、取出して水洗し風乾して用いた。

# 2. 3. 2 クチナシ染液の調製

 $2 \cdot 1 \cdot 2$ のクチナシ粗粉10g を清浄な木綿布に入れ,蒸 溜 水 ph=6.2, 100ml を入れた300ml のビーカー中に漬け,沸騰湯浴上で30分間色素を抽出する。抽出液を去り,さらに100ml 蒸溜水を加えて同じ条件の下に第 2 回の抽出を行ない,抽出液を合わせて染液とした。染液収量=172ml.

## 2. 3. 3 染色

染液100ml を250ml のビーカーに移し、 $98-100^{\circ}$ C の湯浴中に浸し、絹および木綿 $15\times 20$  cm をそれぞれ15min、液中に漬け、ときどき布をかきまぜる。10min 間放冷してビーカーより取出し、水中に5 砂すすいでから絞り風乾した。1 回染色毎に測定用の Stripを切放つことは既報の実験と同様である。染液は2 回毎に更新した。

# 2. 4 反射率曲線と測色値12)

#### 2. 4. 1 絹布の反射率曲線と測色値

2・3・3の染布は同じグループを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曲線を軌跡させ Digital Read out system より送られる Digital 電気信号により,分光データを IBM カードに自動穿孔させて,コンピューターにより結果をまとめた。図4にその反射率曲線を示す。表4はその測色値である。 kd および kd Pe(%) は C.I.E 色度座標によって求めている。

染色回数	X	Y	Z	х	у	λd	Pe(%)
1	51, 31	51, 09	11, 20	0. 451	0. 449	578, 0	55. 2
2	48. 23	47, 67	10, 35	0, 453	0.448	578, 5	74, 6
3	38.71	37, 07	6. 97	0.467	0.447	578, 3	75.1
4	38. 19	36, 56	6.04	0,472	0, 452	580	82.1
5	39, 51	37.47	5, 04	0.481	0.456	582	83, 6

表 4. クチナシ染絹布の測色値

図4において染色3回で充分であることが認められ、表4の d 578.3 Pe 75.1という鮮やかな黄色値で判明する。キハダの染色と比較するとクチナシは染色効果が大きく古代染色中で最も手軽である。

#### 2. 4. 2 木綿の反射率曲線と測色値

木綿の染色も絹と同じ傾向を示しており回を増すほど主波長も少しづつ長波長方向へ移り Pe 純度も高まる。木綿は黄色に染まるが、絹にくらべると Pe 値に格段の差がある。

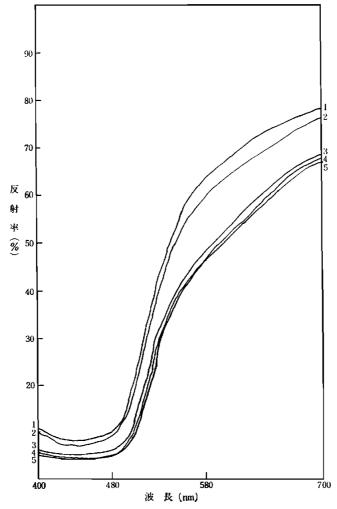


図4. クチナシ染絹布の反射率曲線

X Y Z àd Pe(%) 染色回数 у 0.403 577 46.3 1 64.48 64.55 31, 02 0.402 62, 99 63, 35 30, 89 0,400 0.402 477.1 47.8 2 5**4.98** 54.85 22, 49 0, 415 0,414 478.2 55.2 3 580.3 59.7 4 53, 63 53, 66 20, 52 0, 419 0, 419 53.98 54.14 20, 30 0, 420 0, 421 580.4 61, 2 5

表5. クチナシ染綿布の測色値

## 2. 5 金属塩の媒染効果

## 2. 5. 1 媒染金属塩溶液

クチナシ染色はキハダの染色 $^{9}$ と同じく無媒染で充分美しい黄色を得られるが、 サフラン染色に見られる金属塩の媒染効果やキハダのそれと比較のため、表 $^{5}$ に示した各種金属塩水溶液 $^{100ml}$ づつを用意した。表中に $^{6}$ Cr $^{100}$ のみは $^{100}$ 0.5%であるのはその溶解度の小さ

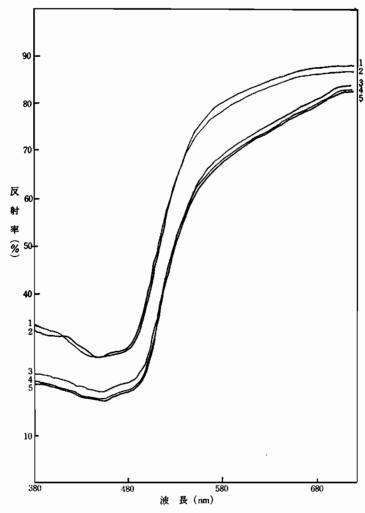


図5. クチナシ染綿布反射率曲線

表 6. 金属媒染剂 (Metallic mordants for dyeing test)

element	Formula of salt	Ionic colour	Grams per 100 ml (%)
Al(III)	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	_	1.0
Cu(Ib)	CuSO₄ • 5H₂O	blue	1.0
Sn(IV)	SnCl <sub>4</sub> • 3H <sub>2</sub> O	_	1.0
Pb(IV)	$Pb(NO_3)_2$	_	1.0
Sb(V)	SbCl <sub>3</sub>	_	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 <sub>3</sub>	green	0.5
Fe(VIII)	$FeCl_3$	yellow	1, 0
Ni(VIII)	$NiCl_2$	green	1.0
Co(VIII)	$CoCl_2$	blue	1, 0

い故である.

#### 2. 5. 2 試験布

水洗した絹布および綿布  $15 \times 20$ cm を用いて、中性洗剤 5 g を水 500 ml にとかした 1 l ビーカーに入れ、1 時間ゆるやかに boil し、布をかきまわしながら精練する、水洗後に風乾して試験に用いた。

# 2. 5. 3 染色と媒染

 $2 \cdot 5 \cdot 2$ の処理をした絹布と綿布  $15 \times 20$ cm のものを  $2 \cdot 3 \cdot 2$ の染液100ml を入れた300ml のビーカー中に浸し、沸騰湯浴上で 1 時間染色し絞って水洗後風乾する。風乾した染布をそれぞれ  $5 \times 5$  cm に切断して12枚づつとする。切断した絹布と綿布を再び新らしい染液中で沸騰湯浴上に30分間染色を重ねる。絞って水洗し、絹布と綿布の 1 組を残して、直ちに100ml のビーカー中に各種の媒染液を30ml を入れた11個の媒染浴中に絹と 木綿の 1 組づつ常温で浸し、拡げて、かくはんし15分間媒染する。軽く水洗し直射日光をさけて風乾した。

## (i) アルミニウムおよび銅媒染

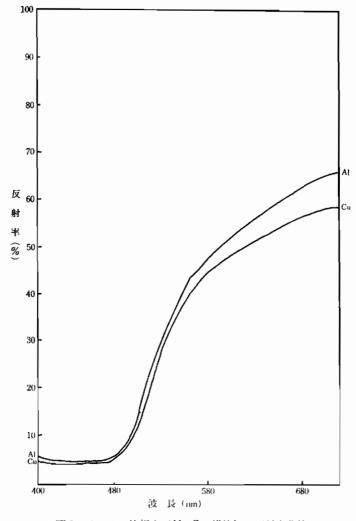


図6. クチナシ染制布 (Al, Cu 媒染) の反射率曲線

						,			
•	試	料	Х	Y	Z	х	у	λd	Pe(%)
	Al	媒染	38, 20	36, 57	5. 18	0, 477	0. 457	580.0	89. 9
	Çu	媒染	35, 64	34, 61	5.71	0. 469	0.455	579, 8	80.3

表7. Al および Cu 媒染絹布の測色値

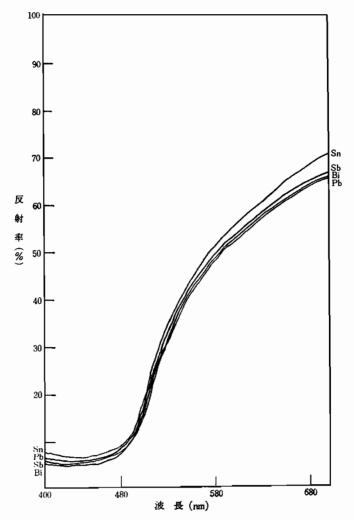


図7. クチナシ染絹布 (Sn, Pb, Sb, Bi 媒染) の反射率曲線

図6に Al および Cu 媒染の反射率曲線を、表7にそれぞれの測色値を示す。

Al 媒染と Cu 媒染の反射率曲線は主波長付近の吸収は余り変らず、意外に刺激純度が高い、染布は Al 媒染のものは柑子(こうじ)色、いわゆる平安朝の萱草(くわんぞう)色いであり、Cu 媒染布は帯緑黄色となる、参考に染めた木綿にもこの傾向を帯びる。

# (ii) 錫, 鉛, アンチモンおよび蒼鉛媒染

図7は4種の金属媒染布の反射率曲線である.

4本の曲線は、近接しており、週期律表第4族の Sn と Pb は原子量の重いものが下方

試料	X	Y	Z	х	у	λd	Pe(%)
Sn 媒質	₹ 40.44	38, 85	6.17	0.473	0. 454	579.5	79.1
Pb 媒络	ቂ <b>38.3</b> 0	37, 11	6.78	0, 465	0, 451	579.0	80.6
Sb 網導	ቂ 39.01	37, 63	6, 33	0, 470	0.453	580.0	80.6
Bi 媒質	₹ 39.76	38, 14	5, 87	0. 474	0, 455	579.2	79, 1

表 8. Sn. Pb. Sb および Bi 媒染媒布の測色値

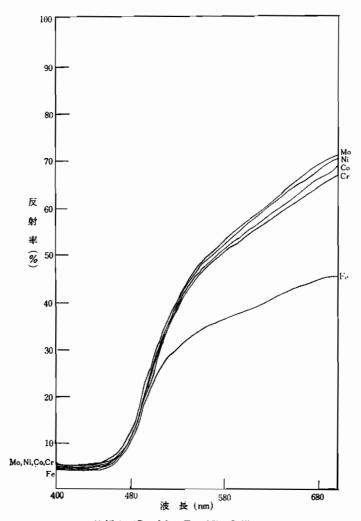


図8. クチナシ染絹布 (Cr, Mo, Fe, Ni, C 媒染) の反射率曲線

にある。第5 族の Sb と Bi は黄色吸収帯付近では、Cross している。表8の測色値では主波長も4者579.0 $\sim$ 580.0の間に在り、刺激純度も高い位置にある。染色布を観察すると、いづれも緑を帯びた黄色である。

# (iii) クロム、モリブデン、ニッケル、コバルトおよび鉄媒染

これら週期表VI族とWI族の重金属類は黄色波長570~590nm 付近では Fe… 以外は近接

試	料	Х	Y	Z	x	у	λd	Pe(%)
Cr	媒染	37, 02	35, 99	5, 56	0, 471	0. 458	579, 2	79. 1
Mo	媒染	39, 89	38, 47	6.62	0.469	0.452	580.0	79, 1
Fe	媒染	27, 47	27,80	6,61	0, 443	0.449	577.3	71, 2
Ni	媒染	39, 82	38, 34	5, 90	0, 473	0, 456	579, 2	79, 1
Со	媒染	37, 83	36, 37	5.48	0.474	0.456	579. 2	79.1

表 9. Cr, Mo, Ni, Co および Fe 媒染

している曲線が図8 に見られる。その測色値は表9 に示されるように  $Fe^{\cdots}$  の み 主 波 長 577. 3nmであり緑の波長に一番近づいている。

染布を観察して他の四者は帯緑色の緑のニュアンスが 大同小異であり、 Ad は 579.2~580.0nmで Pe %も79.1と等しいことでも判かる. 鉄媒染のものはオリーブ色であり、緑が目立つ・

#### 3. 実験結果と考察

#### 3. 1 クチナシの色素

クチナシの水溶成分(染色関与物) から色素配糖体 Crocin とその色素 Crocetin のほかに、Carotene  $C_{40}H_{56}$  が溶存していることをエーテル抽出液から **薄**層クロマトグラフィと抽色反応によって認めた。

### 3. 2 クチナシの水溶性多糖

クチナシの熱水抽出液からアルコールによって粘質物を沈澱させた。その水解物のペーパークロマトグラフィを行ないガラクチュロン酸を主体とするヘテロ・ポリサッカライドであることを確認した。この多糖類は既報<sup>9)</sup>のキハダの多糖類の如く,それぞれ天然染料の助剤の働きをなすと考察する。

#### 3. 3 クチナシ染色

網および木綿の染色はともに美くしく純度の高い黄色を示す。特に網は良く染まり3回の染めで充分である。

## 3. 4 各種金属塩の媒染効果

各種金属塩(主として塩化物)による媒染を行なった結果、AI…は黄色調を深め刺激純度89.9%という高い値を示した。一般に金属媒染の結果は刺激純度の低下<sup>II)</sup>をもたらすが、クチナシのそれは刺激純度に変化が見られない特徴がある。金属媒染によってクチナシは黄色に緑を帯びる傾向が認められ、このことは主波長が緑の色相(500~570nm) へ近づくことを意味する。上代の染色において灰を用いてクチナシに赤味を加えることの不可能を知り、彩との交染を行なったと考える。

終りに臨み色彩測定に当って、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 村田幸男課長に厚く感謝の意を表します。

#### 文 亂

- 1. 後藤捷一,山川隆平; "染料植物 "はくおう社 (1972)P 16.
- 2. 「肥前風土記」;日本古典全集による.
- 3. 「古今和歌集」;同上.

- 4. 「延喜式」; 同上.
- 5. A.G. Perkin, A.E. Everest; "The natural organic Colouring matters" London, (1918) P 621.
- 6. 服部静夫,下郡山正己;"生体色素" 朝倉書店 (1967) P 37. E. H. Rodd, "Chemistry of carbon compounds" —A. Elsevier, Amsterdam. (1953) P 354.
- 7. H.G. Baker; "Plants and civilization" wadsworth. (1965) P 40.
- 8. D. H. Soxhlet; "The Art of dyling and staining" London (1902) P 33.
- 9. 新井清, 高沢道孝; 奈良大学紀要 2 (1973) P1.
- 10. 新井清;染色工業21 (1973) P 412, K. Arai; Chemical Abstract, 18 (1974) 64998.
- 11. H. Molisch; "Mikrochemie der Pflanze" Gustav Fischer, Jena. (1923) P252. 服部静夫; "植物生理化学実験" 養賢堂 (1941) P193.
- 12. 村田幸男;"工業測色学" 繊維社 (1968) P 130.
- 13. 上村六郎, 山崎勝弘; "日本色名大鑑"養徳社 (1948) P 16.
- 14. 新井清; 奈良大学紀要 4 (1975) P 12.

## Summary

Cape jasmine (Gardenia jasminoides Eliss), Japanese name Kuchinashi is a perennial shrub growing wild in Japan, Formosa and China. It is also cultivated in fields and garden and made much better than the wild kind. It is a favourite garden plant on a count of its beauty and sweet odour of white flowers. Cape jasmine fruit, as it comes upon the market so drug and yellow dye since ancient time.

Dyeing factor of colouring matter is mainly crocin, crocetin and small quantity carotene —— were confirmed on thin layer chromatography and colour reaction for the constituents.

Dyeing trials with both Kuchinashi water solution and metal salts employing mordanted silk cloth gave any shades. All metals used gave greenish yellow colour. Especially, olive colour was developed with iron ion. Aluminium ion gave brilliant colour, Pe 89.97%.

The water extract usally contained water soluble polysaccharides. It is new invention that mucilage consists of galacturonic acid, galactose, arabinose and rhamnose. These pectic substances probably act as a dyeing auxiliary.