

各種藍草からの安定的かつ効率的なインジゴ生成法

氏名：久保田奈純

学籍番号：0633011

指導教員：道明美保子

1. 研究の目的・意義

染色に用いられる三原色（赤・青・黄）の中で天然の青色染料として古くから重宝されてきた藍の歴史は、紀元前 2000 年前の古代エジプトにまで遡ると言われている¹⁾。そこから天然藍は世界各地に広まり、日本でも藍の伝来以降、天然の藍は重宝され続けている。しかし 1880 年にドイツ人により化学合成の青色成分、いわゆる合成インジゴが開発されると、その便利さゆえに一旦は合成インジゴが藍染めの主流となっていった。しかし近年、環境問題が大きく取り沙汰されると、石油由来の化学染料に対する懸念から、天然物が再評価されている。また現代の消費者の安全志向の高まりに伴い、企業側も商品の付加価値を高める方法として天然藍に着目している²⁾。天然藍は天然色素の中で最も堅牢なものの一つであり、染めた色が落ちにくいという長所が人々の関心を集める一因であると言える。

しかしながら、天然藍の製造には、江戸時代から続く伝統的な手法が今もなお用いられており、それにはいくつかの難点がある。その一つは、藍の製造が天候に非常に左右されやすいということである。また、色素抽出に複雑な工程と時間を要する上、藍葉に含まれるインジゴに限られているということも難点の一つである。合成インジゴはその粉末自体が染料になっているのに対し、天然の藍染料は葉から色素を抽出するところから始めなければならないため、手間がかかり一度にたくさんの染料を得ることが難しいのである。

そこで本研究では、伝統的な藍製造方法では

不完全であった酵素インジカナーゼの活性を促す方法を科学的な見地から検討し、確実なインジゴ生成の方法を探る。天然の青色染料であるインジゴという成分はもともと藍葉の中にはなく、インジカンという物質が葉中に存在している。インジカンが酵素インジカナーゼの働きによりインドキシルとブドウ糖に分解され、このインドキシルが空気に触れ酸化することでようやくインジゴが生成される³⁾。つまり、酵素インジカナーゼが活発になる方法を見つけることでインドキシルがより多く生成され、確実なインジゴ生成につながるのである。この研究における安定的かつ効率的な藍製造方法の検討により得られた結果が、藍生産現場での生産性向上に寄与することを目指した。

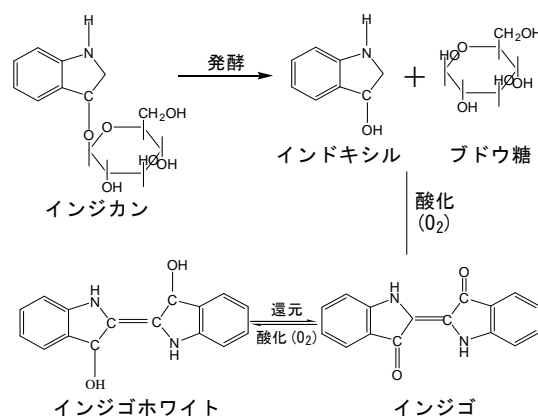


図 1 インジゴの生成過程

2. 研究の内容と方法

2.1 試料

本研究に用いる藍草は琉球藍・タデアイ・ナンバンコマツナギ・ウォード・ミャンマーのナンバンコマツナギの 5 種類である。タデアイは

京都職業能力開発短期大学の北澤勇二氏より、沖縄のナンバンコマツナギは沖縄県石垣島にある島藍農園の大浜豪氏より、琉球藍は沖縄県大宜味村の大城氏栽培のもの、そしてミャンマーのナンバンコマツナギは道明先生が現地ですべて採集されたものを提供していただいた。これらの藍草に、酵素インジカナーゼを活性化させると考えられる処理を施し、試料は全部で 31 種類になった。

2.2 抽出溶液

各種藍草からのインジゴを抽出するための溶剤には、N-N ジメチルホルムアミド $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (ナカライテスク株式会社製) を用いた。

3. 実験方法

3.1 各種藍草の粉碎

用意した 31 種類の試料を、茎や葉脈など色素が少ない部分を可能な限り除きながら乳鉢で粉碎した。

3.2 各種藍草からのインジゴ抽出と抽出液の吸収スペクトル曲線の測定

各種藍葉 0.01g に N-N ジメチルホルムアミド (ナカライテスク株式会社製) 2ml を加え、攪拌しながら 50°C の浴中で約 1 時間加熱抽出した。抽出液が透明になるまでこれを繰り返し行い、N-N ジメチルホルムアミドを加えて全量を 50ml とした。その抽出液を紫外可視分光光度計 (日本分光株式会社製 V-550 型) を用い、得られた各抽出液の吸収スペクトル曲線およびインジゴが示す最大吸収波長 611nm で示す吸光度を測定した。また、合成インジゴとインド藍の吸収スペクトル曲線も測定し、それらに対して天然藍葉に含まれるインジゴ量の割合を算出した。さらに加熱抽出だけでなく、常温で放置する非加熱抽出も行った。

3.3 最適抽出温度の検討

粉碎した各種藍葉は、50°C の浴中で加熱抽出する方法と常温での非加熱抽出の 2 つの方法で

インジゴ抽出を行った。各抽出液は紫外可視分光光度計 (日本分光株式会社製 V-550 型) を用い、吸収スペクトル曲線および吸光度を測定した。その結果から最適抽出温度を決定した。

3.4 各種藍草の粉碎方法の再検討と吸収スペクトル曲線の再測定

インジゴ抽出をした各種藍草の残滓葉には、葉脈が混ざっているものが見受けられた。葉脈には色素が少なく、葉に含まれるインジゴ量を正確に知るためには除去したい。また、葉をより細かくすることでインジゴがより多く抽出できるのではないかと考えた。そこで、各種藍葉を目開き 250 μm のステンレス製ふるい (アスワン製) に通し葉脈を取り除いた。さらに目開き 125 μm のステンレス製ふるい (アスワン製) にも通し、粉末の粒子をより細かくした。

3.5 加熱・時間によるインジゴ量の減少についての検討

各種藍草に含まれるインジゴ成分は天然の成分であるため、抽出するために熱を加えたり放置時間が長くなるとインジゴ成分が減少したり変化する可能性がある。そこで、インジゴ抽出前に合成インジゴとインド藍の吸光度を測定し、各種藍葉のインジゴ抽出が完了した時点での吸光度を再測定することで加熱と時間経過がインジゴ量にどのような影響を与えるのかを検討した。

3.6 合成インジゴとインド藍に対する各種藍草のインジゴ含有量の検討

合成インジゴとインド藍のインジゴ含有率をそれぞれ 100% としたときの、それらに対する各種藍草のインジゴ含有量を算出した。

3.7 生葉染めをした絹布の a*b* 値の測定

石垣島の島藍農園では、泥藍製造に加えてナンバンコマツナギと琉球藍の生葉染めを行った。染色した絹布を大学に持ち帰り、それぞれの色度を表す a*b* 値を分光測色計 (スガ試験機株式会社製) で測定した。

3.8 その他試料の吸収スペクトル曲線の測定

生葉染め後の染色液や沈殿藍の吸収スペクトル曲線を測定した。また台湾の大青や銅クロロフィリンなど、インジゴの性質をよりよく知るための参考として考えられる試料の吸収スペクトル曲線も測定した。

4. 結果と考察

4.1 吸収スペクトル曲線の測定

各種藍草の抽出液の吸収スペクトル曲線を測定した。図2よりインジゴの可視部における最大吸収波長は611nmであることがわかる。

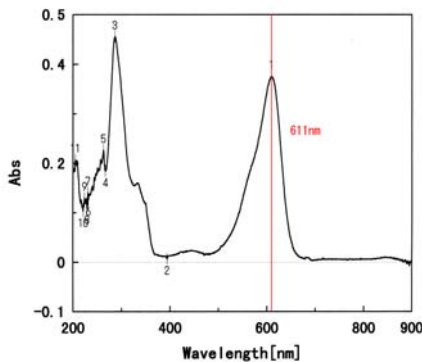


図2 合成インジゴの吸収スペクトル曲線

琉球藍やタデアイの吸収スペクトル曲線においては611nmに大きなインジゴの吸収波長の山を見ることができるが、ナンバンコマツナギではインジゴの吸収値が小さいことが明らかとなった。また、ミャンマーのナンバンコマツナギやウオードにおいては、611nmの吸収波長よりも660nm付近の吸収波長の方が大きいことから、これらにはインジゴよりもクロロフィル(葉緑素)が多く含まれていると考えられる。

4.2 加熱・時間によるインジゴ量の減少についての検討

合成インジゴとインド藍は加熱抽出を続けることでそれぞれに含まれるインジゴ量が減少していくということがわかった。特にインド藍に関しては、加熱を始めて15時間後にはインジゴ量が約80%も減少した。図3からは、加熱なしでも時間の経過とともにインジゴ量が減少していく様子が見える。こちら、インド藍においては11時間放置するとインジゴが70%程度減少するということが示されている。

これらの結果より、各種藍草から抽出したインジゴはその抽出条件によって、元の95%~20%程度の量であることが考えられる。

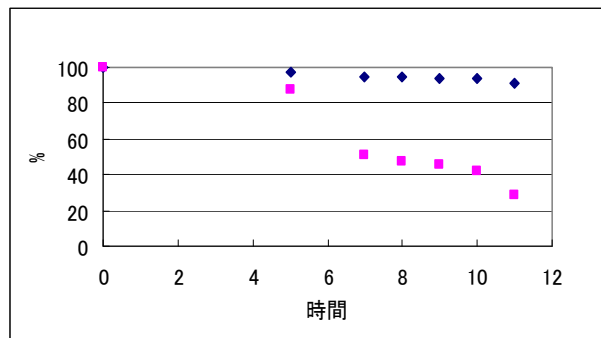


図3 放置による合成インジゴ・インド藍のインジゴ量の推移
(◆:合成インジゴ, ■:インド藍)

4.3 合成インジゴとインド藍に対する各種藍草のインジゴ含有量の検討

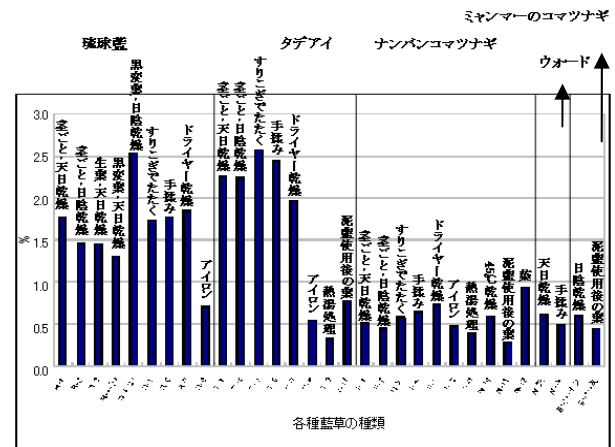


図4 合成インジゴに対する各種藍草のインジゴ含有率(%)

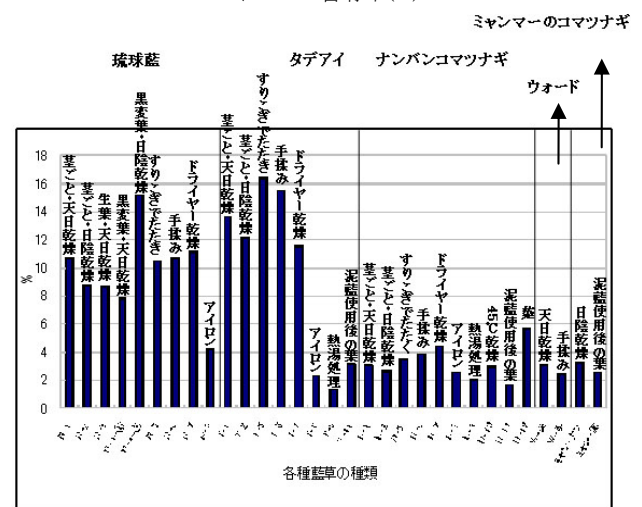


図5 インド藍に対する各種藍草のインジゴ含有率(%)

図4より、合成インジゴに対して各種藍草のインジゴ含有率は全て3%以下となっており非常に少ないということがわかる。しかし、酵素活性処理を促すことでインジゴ含有率が一目で増えていると確認できるものもある。また、全体で一番インジゴ含有量の多かった琉球藍の黒変葉には従来の天日乾燥葉の約1.4倍のインジゴが含まれているということがわかった。

図5より、インド藍に対しての各種藍草のインジゴ含有率は1.36%~16.34%という結果になった。最大含有率である16.34%はタデアイの葉をたたいたものから得た数値で、最小含有率である1.36%も同じくタデアイの葉を熱湯処理したものから得た結果である。インド藍のインジゴ含有率を100%としたときに、タデアイをたたいた葉には熱湯処理した葉の約12倍ものインジゴが含まれているということになる。

4.4 生葉染めをした絹布のa*b*値の測定

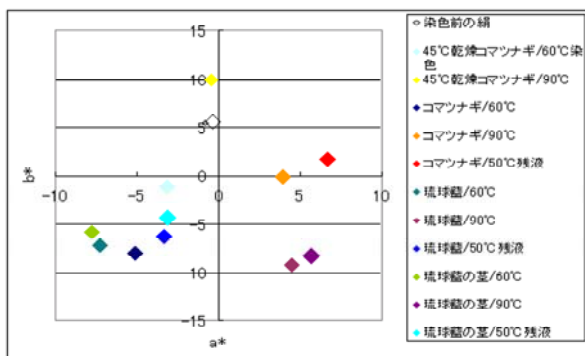


図6 各染色後絹布におけるa*b*値

各種藍草で生葉染めをした絹布のa*b*値を調べた。琉球藍もナンバンコマツナギも60°C前後の低温で煮出しながら染めるとインジゴがよく抽出され青色に染まるのだが、インジゴは熱に弱く、90°C前後では葉の中に含まれるインジルビンなどの赤色色素が染め出されて紫色に染まることが確認できた。ナンバンコマツナギの場合、染色後の残液50°Cで染めた絹布はピンク色になった。しかし琉球藍の生葉と茎の残液50°Cで絹布を染めた際は少し紫がかった青色に染まった。これは、琉球藍の生葉と茎には染色後もまだインジゴが残っていることを示す。また、45°C乾燥したナンバンコマツナギは60°Cで薄い水色になり、90°Cで緑がかった黄

色に染まった。やはり、熱に弱いインジゴが高温乾燥処理を行った時点でなくなり、染色の際に抽出できなかったことが考えられる。

5. 総括

酵素活性を促し、インジゴ抽出量を多くできる可能性のある方法は、たたく・手揉み・ドライヤー乾燥のいずれかに絞られ、酵素活性に最も適した方法がそれぞれの藍草で違うということが判明した。また、アイロンや熱湯処理、45°C乾燥などは酵素活性に効果がなかったり、逆に酵素を失活させてしまう方法であることが明らかとなった。琉球藍では日陰乾燥した黒変葉やドライヤー乾燥に続いて手揉み、タデアイでは手揉みやたたく方法、ナンバンコマツナギではドライヤー乾燥に続いて手揉みやたたくという方法で酵素活性が促されるということが判明した。これらの各種藍葉は抽出実験を繰り返し行ってもその抽出値がほぼ一定であるので、偶然ではなく安定的に、従来の方法よりも多くのインジゴが得られたということも強調しておきたい。また、腐敗して湿った黒変葉からインジゴが多く抽出できたという結果より、今まで必要とされてきた天日乾燥という工程の省略化を視野に入れることもできる。

今回用いた方法は全て簡単な酵素活性法であり、生産現場でも検討しやすい方法である。合成物質ではなく天然のもので生産性向上に寄与することに、伝統的な泥藍づくりを守るという意味がある。これからも人々の関心を寄せる伝統的な藍染めを守りさらに広めていくために、本研究が藍製造現場での生産性を向上させるきっかけになればと考える。

6. 主要文献

- 1) 三木産業株式会社 編集・木村光雄 監修：「藍染めの歴史と科学」, 裳華房, p43(1992)
- 2) 日本藍染文化協会編：「日本の藍 伝承と創造」 日本放送出版協会, p.56,57 (2002)
- 3) 村田博司・向吉郁朗・古川郁子・神野好孝：「藍の葉による染色法の研究」 鹿児島県工業技術センター研究報告 第17号, p.9 (2003)