

## 赤色系の天然染料

The natural red dyes

都甲由紀子, 駒城素子

Yukiko TOGO, Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 人間環境科学専攻)

### 1. はじめに

「赤」は、緋、紅、蘇芳、朱色などの総称である。赤は太陽や血液の色であることから、古来より、生命のエネルギーに満ちた神聖な色として、人々は生活の中にも取り入れてきた。

南シベリアで出土したパジュリユク(Pazyryk)文明(500-200B.C.)時代に埋葬された者のスカートには、赤い縞模様がほどこされており、その色は、茜とコチニール、ケルメスで染められた色であることが最近の研究で分かっている<sup>1)</sup>。

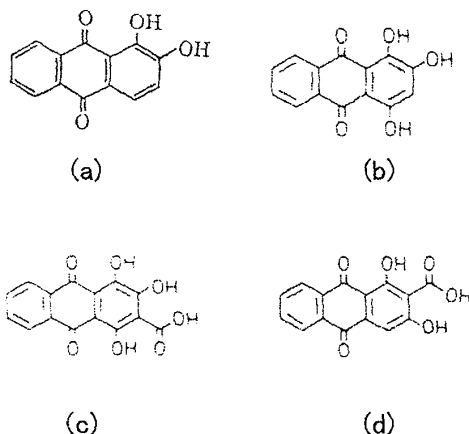
昨今、天然染料は、その深みのある色合いや、安全性、環境への配慮から、見直されつつあり、研究も進められてきている。ここでは、歴史的に用いられてきた赤色系の天然染料について、その原料主成分の化学構造、染色性、歴史的背景を中心に紹介する。

### 2. 茜

茜には、日本茜 *Rubia akane Nakai*(日本から東南アジア、ヒマラヤにかけて広く分布)、インド茜 *Rubia munjista Roxb.*(中国、ヒマラヤ、アフガニスタンに分布)、西洋茜(六葉茜) *Rubia tinctorum L.*(地中海沿岸が原産地)などの種類がある<sup>2)</sup>。いずれも、この植物の根を粉にして染料にする。「赤根」が語源である。茜は他の赤系染料の中でも、最も古くから使われていたものである。灰汁媒染で赤紫色、アルミニウム媒染で緋色、アルカリとアルミニウムの併用で赤色を染める。古くから、西洋で軍服に、日本でも平安時代の鎧兜に使われており、茜染めの強い赤色は戦意を強める作用が期待されたものと思われる。茜染めの技法は、手間がかかる上、難しいことから、平安時代後期ごろからは、赤の染織品のほとんどが、紅花や蘇芳で染められたものになっている<sup>3)</sup>が、江戸時代には、八代将軍徳川吉宗が、茜染めの染法を

蘇らせようとした<sup>4)</sup>そうである。

茜の主要色素成分は、アリザリン、プルプリン、プソイドプルプリン、ムンジスチンである。アリザリン(ジヒドロキシアントラキノン)は、水にはほとんど不溶、アルカリ液には紫色に溶ける<sup>2)5)6)</sup>。人工的に最初に合成された天然色素である。媒染剤(明礬)により、絹、羊毛、木綿によく染着する<sup>7)</sup>。



<Fig.1> Structural formula of (a)alizalin (C.I. Natural Red 8, C.I. 75330) (b)purpurin (C.I. 75410) (c)pseudopurpurin (C.I. 75420) (d)munjistin (C.I. 75370)

### 3. ラック

ラックは、カイガラムシ科ラックカイガラムシ *Coccus cacti LINNE* が分泌する樹脂状の物質から取れる色素である。ラックカイガラムシは、ライチ、イヌナツメの木に生息し、中国南部、インド、ミャンマー、タイ、インドネシア、ブータン、ネパール、チベットなどで採集される。写真1に、ランブータンの木(*Sapindaceae Nephelium Lappaceum*)につくラックカイガラムシ(ミャンマー)を示す。小枝から取り外したものをスティックラック、それを水洗・乾燥したものをシードラック、さらに樹脂だけを取り出したものをシェラックという。

シェラックは、古くは SP レコード盤、現在では、チョコレートのコーティング剤、薬のカプセルなどにも使われている。



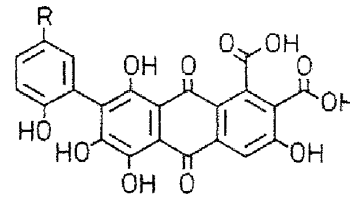
<写真1>ランブータンの木についているラックカイガラムシの分泌物(ミャンマー)

日本には、奈良時代にはもたらされており、正倉院に枝ごとのスティックラックが収蔵されている。吉岡幸雄は、法隆寺に収蔵されている染織品が、ラックで染めた可能性が高いと考えている<sup>4)</sup>。江戸時代には、ラックを精製して木綿(棉)のワタ(綿)に色素を染み込ませた臙脂綿を中国から輸入し、絵画の絵の具や、更紗、友禅染、沖縄の紅型に用いていた。また、紫鉱、花没薬とも呼ばれ、薬として用いられていた。

ラックの色素成分は、ラッカイン酸である。Fig.2 に示すとおり、ラッカイン酸には、側鎖により数種類の構造が存在する。タイ産のラックに、ラッカイン酸A、B及びCが存在することが確認されている<sup>8)</sup>。耐熱、耐光性は高く、抽出液の色調は、pH によって異なり、酸性では橙色、中性で赤色、アルカリ性では赤紫色を呈する<sup>15)</sup>。ラック色素の抽出法は、大竹の研究により、粉碎したスティックラックに熱水を加え、40°Cで恒温振とう抽出し、ろ過する方法が最適であるとの結果が出ている<sup>9)</sup>。

ラックの染色は、酸性条件(pH=3)で行なう。絹、羊毛に対してよく染着するが、絹よりも羊毛の方が染まりやすい<sup>10)</sup>。木綿には染着しにくい、五倍子、タンニン酸でタンニン下地(酢酸アルミニウム媒染)をす

ることで、染着性が向上するが紫色になる。アルミ媒染で牡丹色から臙脂色、錫媒染で赤色、銅媒染で赤紫色を染める<sup>11)</sup>。



A: R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

B: R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

C: R=CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH

E: R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

<Fig..2> Structural formula of laccaic acid  
(C.I. Natural Red 25, C.I. 75450)

#### 4. コチニール

原産地がメキシコのコチニール *Coccus cacti* LINNE は、中南米に生育するウチワサボテンにつく虫であり、その雌虫を産卵の前に採集し、乾燥させたものが染料として使われる。現在では、そのほとんどがペルー産のものである。写真2に、リマから約40km 北東の Canta の近くで栽培されているサボテンとコチニールを示す。



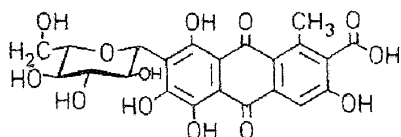
<写真2>ウチワサボテンにつくコチニール

(リマ, ペルー)

中南米では、古くから使われており、マヤ文明、アンデス文明の遺跡から、コチニールで染めた染織品が発掘されている。スペインの中南米侵略後、ヨーロッパ

ツパにもたらされ、軍服やフランスのゴブラン織りなどに使われた。桃山時代から江戸時代にかけて、日本にもコチニール染めの染織品が南蛮貿易により渡来し、戦国武将たちはそれを羽織に仕立てさせていたようである<sup>12)</sup>。

コチニールの色素成分はカルミン酸である。耐熱、耐光性は高く抽出液の色調は、ラッカイン酸と同様に pHによって異なる<sup>16)</sup>。Fig. 3 にカルミン酸の化学構造を示す。ラッカイン酸と類似しているが、配糖体となっている。濃硫酸中、ホウ酸の存在で赤色から青色へ変わるので、ホウ酸の比色定量に用いられる<sup>4)</sup>。



<Fig.3> Structural formula of carminic acid  
(C.I. Natural Red 4, C.I. 75470)

コチニールは、ラックと類似した染色性をもつが、抽出方法は、コチニールを熱水で処理するだけなので、ラックより簡単である。絹、羊毛に対してはよく染まるが、綿には染まりにくい。酸性条件(pH=3)で染色し、錫媒染で赤色、アルミ媒染で紅梅色、銅媒染で赤紫色、鉄媒染で鳩羽鼠を染める<sup>11)</sup>。現在、ベーコンやハム、菓子類やかまぼこなどの食品の着色料としても多く用いられている。

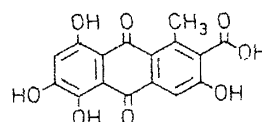
## 5. ケルメス

ケルメス *Kermes vermilio* Planch は、地中海産のケルメスガシというブナ科の樹木に、ラックと同じように雌が丸い小さな空洞を作りながら寄生する虫である。地中海沿岸諸国では、スペインが中南米を征服する前は、赤の染料としてケルメスが用いられていたが、サボテンに寄生するコチニールの方が大量に取れてよく色が出るため、これを容易に手に入れるようになり、ケルメスの生産と技術は衰退した。大航海時代、南蛮人が日本にもたらした品々の中に、猩々緋と呼ばれる、真っ赤な羊毛の織物があったが、これはケルメスで染められたものようである。東京国立博

物館に所蔵されている羅紗地違鎌文様陣羽織は、小早川秀秋(1582~1602)の着用したものと伝えられており、ケルメスに黄色を掛けて染めたものであるとされている<sup>3)4)</sup>。

ケルメスは、明礬で発色させて、やや青みのある深い紅色に染色する<sup>3)</sup>。

ケルメスの色素成分はケルメス酸である。



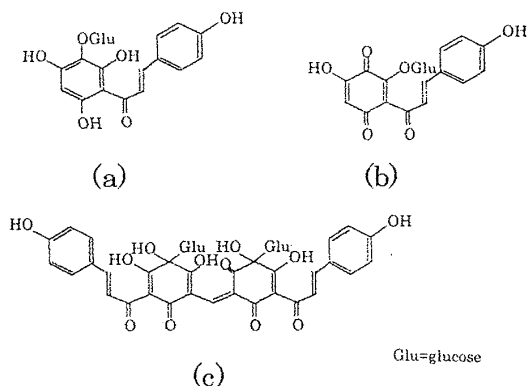
<Fig.4> Structural formula of kermesic acid  
(C.I. Natural Red 3, C.I. 75460)

## 6. 紅花

紅花 *Carthamus tinctorius* L.は、キク科の越年草であり、花卉を染料にする。紀元前 2500 年頃のエジプトの墓のミイラに巻かれていた麻は、紅花で染められたものであるということが確認されている。日本へは、中国の染料という意味の「呉藍」が「くれない」の語源である。日本では、「源氏物語」や「枕草子」の赤衣なども、この紅花で染められていた。日光堅牢度は低いが、何よりもその色の美しさから、貴重な染料として用いられていた。山形県最上川流域は、紅花の栽培に適した気候であったため、さかんに栽培されていた。現在では大量に栽培しなくなったが、宮中の式典で用いられる衣服の赤は、今でも山形産の紅花が使用されているとのことである。かつて、貝に塗って化粧品(口紅)の材料としても使われていたが、現在でも一部のメーカーで使用している。

紅花の花弁には、大量の黄色色素(サフラワイエロー)と少量の赤色色素(カルタミン)が含まれている。カルタミンの構造は、1930 年に東京女子高等師範学校化学科出身の黒田チカが Fig.5(a)のような構造を提案した。その後、Seshadri らが Fig.5(b)のようなキノン構造を提案し、カルタモンと命名した。現在では、小野寺らの提案した Fig.5(c)のような構造が採用されている。黄色色素は水溶性であるのに対し、カルタミンは水不溶性であるが、アルカリに溶解、酸性にすると発色する。サフラワイエローはセルロー

ス系の繊維には染着せず、カルタミンはセルロースに吸着する。このような性質を利用して桃色、韓紅の染色が行なわれる。染色温度は低いほど深い赤に染まる<sup>13)</sup>。

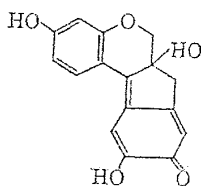


<Fig.5> Structural formula of carthamin  
(c): C.I. Natural Red 26, C.I. 75140

## 7. 蘇芳

蘇芳 *Caesalpinia sappan* は、インド、東南アジアに広く栽培されている、マメ科の樹木である。この心材を染料として使う。チップの色はオレンジ色に近い。この木は、日本では生育しないものであるが、桃山から江戸時代には大量に輸入されて、能装束や小袖の染色にも多く用いられた。「蘇芳の醒め色」という言葉があるとおりに、現在まで残されている染色品は、ほとんど茶色に変色している<sup>3)</sup>。煎汁そのままでは黄褐色、明礬媒染で赤緋、灰汁で紫赤、灰汁とアルミニウムの併用で蘇芳色、鉄媒染で紫色を染める<sup>11)</sup>。紫根による紫染めは手間もかかり高価であるため、江戸時代、蘇芳の鉄媒染による似紫が一般に流行した<sup>3)</sup>。

蘇芳の主成分はブラジレインである。アルカリ溶液中でカルミン紅色になる<sup>5)</sup>。



<Fig.6> Structural formula of brazilein  
(C.I. Natural Red 24, C.I. 75280)

## 8. おわりに

歴史的に使用されてきた赤色系天然染料の主なもの

を紹介した。純粋な赤を繊維上に染着させるのは、とても難しく、赤の天然染料というのは貴重である。合成染料発明以前のように、天然染料が使われるようにはならないにしても、天然染料の持ち味を生かし、エコロジーの視点から、天然染料の染色技術を発展させていくことは意味のあることと思われる。今後、赤色系の天然染料の研究をすすめ、よりきれいな赤を繊維上に表現できるような発見をしたいと考えている。

### [引用文献]

- 1) G.G.Balakina, V.G.Vasiliev, E.V.Karpova, V.I.Mamatyuk: HPLC and molecular spectroscopic investigations of the red dye obtained from an ancient Pazyryk textile, *Dyes and Pigments* **71**, 54-60 (2006)
- 2) 林暁子, 齊藤昌子, 染色布上の赤色天然染料のHPLCによるキャラクタリゼーション(I), *文化財保存修復学会誌*, **45**, 27~43(2001)
- 3) 吉岡幸雄, 「日本の色辞典」, 紫紅社(2000)
- 4) 吉岡幸雄, 「日本の色を染める」, 岩波新書(2002)
- 5) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭, 「化学大辞典」, 東京化学同人(1989)
- 6) 林孝三, 「増訂植物色素」, 養賢堂発行(1988)
- 7) 池谷昭三, 「自然の色を染める」, 草木染工房 木綿花, (2000)
- 8) 中塚進一, 大原光晴, 村田充良, ラックカイガラムシ(Laccifer Lacca)分泌物の構造研究, 岐阜大学地域共同研究センター研究成果報告書No. 2(1992)
- 9) 大竹麻珠, お茶の水女子大学卒業論文(2006)
- 10) 進藤聡子, お茶の水女子大学卒業論文(2006)
- 11) 山崎青樹, 「木綿染の基本」, 美術出版社(1997)
- 12) 吉岡常雄, 「日本の色 植物染料のはなし」, 紫紅社(1983)
- 13) 大津玉子, 花びらの染料紅花, *繊維と工業*, **60**, 11, 547-552(2004)
- 14) H.Schwepe, *Handbuch der Naturfarbstoffe*, p200~, Nikol Verlagsgesellschaft mbH & Co. KG, 1993
- 15) 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社ホームページ  
<http://www.saneigenffi.co.jp/color/nlac.html>
- 16) 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社ホームページ  
<http://www.saneigenffi.co.jp/color/ncochi1.html>