

染色用ログウッドエキスについて

佐藤 惺*・石井 秀美**

Logwood Extracts for Dyeing

Akira SATO* and Hidemi ISHII**

はじめに

中米（一部の南米を含む）に特産するマメ科の喬木、ログウッド (*Haematoxylon campechianum* L. : ヘマトキシリンノキ) の心材抽出物が染色に利用できることが、マヤ、アステカの原住民により実証されていたが、スペイン人によるメキシコ征服（1521年）を契機に、この木が欧州に持ち帰られた。またたく間にその特性が知られ、欧州で広く利用されることとなり重要な染料源となった。

日本には明治初期に英国人技師を通じて紹介されたのが初まりといわれている。それまでは吉岡憲法（16世紀）以来の憲法染を代表する和風の黒染には楊梅、檳榔子、五倍子を用い媒染剤には鉄（多くは酢酸塩）を用いていた。現在ではログウッドの抽出液（主成分はヘマトキシリン）を用いてクロム媒染でえられ、独特の艶をもつ京黒染が引染業界に根強く定着している。

数年まえまでは黒染の現場で用いられている染料はフランスより輸入された固型物（塊状）が多かったが、昭和48年頃の石油危機を転機として、長年続いたフランスの製造工場は閉鎖され、以後、原料木を産するメキシコに引継がれるようになった。現在はメキシカーナドエキストラクトス社（カンペチェ市）より粉末状の染料が輸入されている。このあたりの事情については当時、染料輸入途絶にからむ業界の危機に調査・対策にあたった著者の報告書などに詳細に記してあるので参照して欲しい¹⁾。またこの抽出物の有様からみて特異とも云えるログウッドの植物学的側面や一部の化学的性質などについて、その文化史と共に“黒染用ログウッドのすがた”として協会誌「木材工業」²⁾に紹介しておいた。その他、原産地カンペチェなどの様子については旅行記を染織雑誌“染織α”にも投稿してあるので参照されたい³⁾。

世界で一社しか製造せず、しかも操業に不安定さを感じさせる前記エクストラクトス社の現況にかんがみ、直接、原木を輸入し色素液の抽出・製造を始めたのが熊川昭三氏（滋賀原木株式会社・彦根市）であるが、以来、ここから、液状のままトラック便で京都をはじめとした近隣の染色業者へ供給されている。輸入品のよりに再溶解を行なう工程を省力できるメリットが存在する訳である。

しかしながら原木から直接、染色液を調製すると品質管理上の種々の問題を派生するので、これらの点について研究室で必要な分析や検討を加えてみた。その一端を資料としてここに報告したいと思う。

* リグニン化学研究部門 (Research Section of Lignin Chemistry)

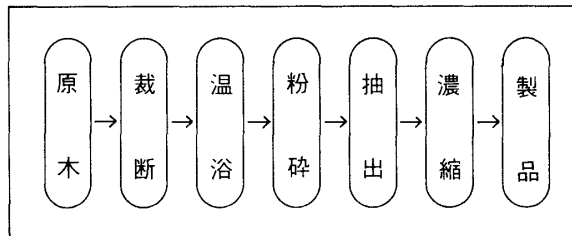
** 現在, 大阪血清微生物研究所(株) (present adress, Osaka Institute for Serum and Microbiology)

1 染色用市販ログウッドエキスの製造

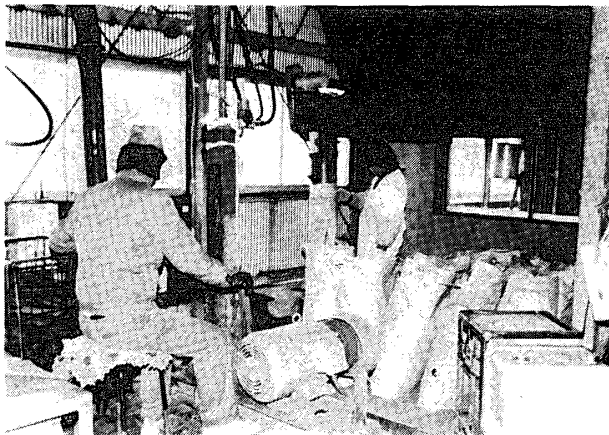
第1図に示したような輸入原木を粉碎し、抽出液を調製するのであるが、その間の工程を簡潔に示すと第2図のようになる。



第1図 ログウッドエキス用原木



第2図



第3図 粉碎機と袋詰作業

直径 20 cm, 長さ 1 m 程度の皮付き原木を粉碎機の筒サイズに合せ, 樹皮と白い辺材を帯鋸で切落し, 10 cm 程度の心材よりなる角材に裁断する。次で粉碎時に要する電力や刃先の摩耗を節約するためにこの角材を籠に入れて湯浴に浸し, 材を充分温めたのちに特製の刃先機構をもった粉碎機で粉碎する。

木粉を布袋に詰め, 密閉加压型抽出釜 (1,000 l 容) に入れ蒸気を通して抽出を行なう。赤紫色の抽出液はそのままでは染色用にはやや希薄であるため, 真空蒸発缶を用いて引続き減圧濃縮を行ない最終的に比重, 3 度 (ボーメ) を上廻るように調整して抽出液とする。一旦, タンクに貯留されたエキスは必要に応じてポリタンクに詰め各地の染色工場へトラックで運搬されていく。

2 市販ログウッドエキスの化学分析

先ず, 第 1 表にまとめられているような測定項目, 即ち, 比重, pH, 固型分含量, タンニン及び非タンニン, 灰分について求めた。概ね JIS 規格に準拠している。

第 1 表 ログウッドエキス分析表
試料液 滋賀原木 (株) 製品

項 目	測 定 値
比 重	1.026 (Bé 3.7)
pH	4.9
固 型 分	6.32%
内 訳 { 非タンニン分	3.53%
{ タンニン分	2.81%
水 分	93.68%
灰 分	2.72% (固型分基準)

さらにログウッドエキスの性状を化学的に知るために二・三の個別分析を行なった。

最も関心の高いのは色素化合物ヘマトキシリンの含量であるが, これは市販標品化合物を蒸留水に溶解した標準液を基準に光電密度をプロットしたグラフを対照にして, 紫外線吸収スペクトル (290 nm) で定量した。被測定液は概ね原液の 10 万倍希釈液が適当であり, 結果は 5.71% と計算された。

ログウッドエキスとこれを酸加水分解した後の兩者についてガスクロマトグラフィーを行なってみた。何れも TMS 化 (トリメチルシリル化) してピークを読取ったが, 昇温方式により糖を主体とする前半と色素化合物に基づく後半部とにピーク群は分れた。(第 4 図)

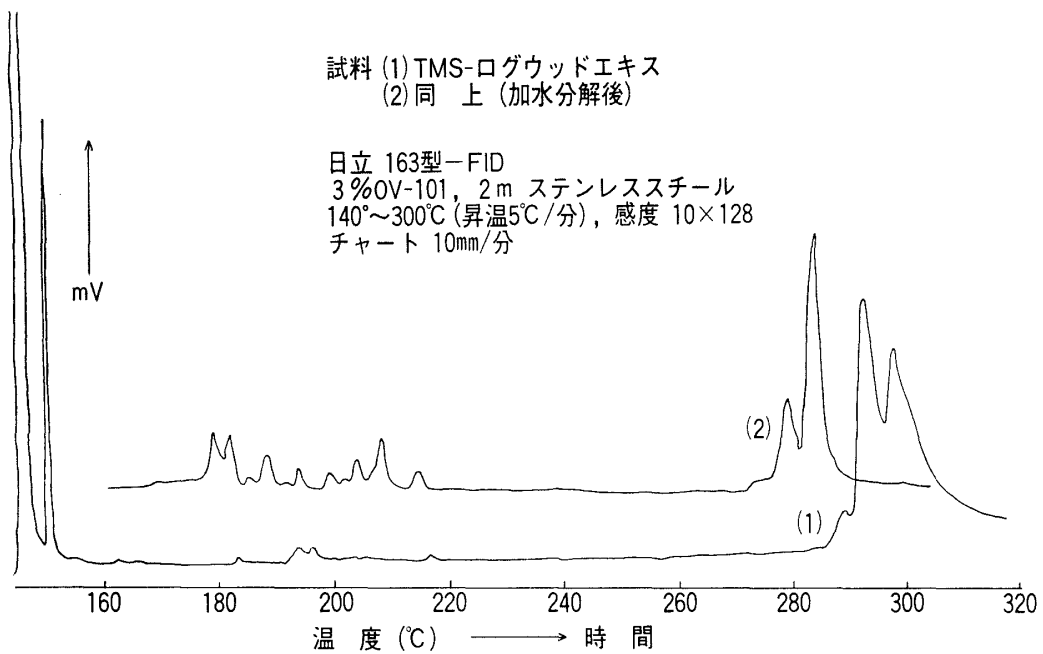
一見して明らかなように, 前半部のピークが後半部に比べて極めて小さく, 含有化合物の大部分が色素化合物であることを知った。また, 加水分解後のクロマトグラムでは相対的に糖部分がピークが大きくなっているが, 一部は配糖体, 残りは水溶性の低分子のヘミセルロースによるとみるのが妥当であろう。

とくに糖相当部分においては感度をあげて精査してみた結果が第 5 図でありキシロースとグルコースの増加の著しいことが判る。

因みにこの条件 (カラム 3% OV-101, 2 m, 炉温度 190°C) でのめばしい単糖類の保持時間は第 2 表のようであった。

3 ログウッド原木の化学分析

既に著者らによってログウッドの原木分析が台湾産・メキシコ産のものについて実施, 報告されてい



第4図 ログウッドエキスのガスクロマトグラム

第2表 単糖類のガスクロマトグラム
(TMS化合物として)

糖 名	保持時間 (分)
テラビノース	5.7
ラムノース	5.8
キシロース	7.5
ガラクトース	13.5
グルコース	15.0
フラクトース	11.3

第3表 中米産ログウッド原木の化学分析

項 目	測定値 (%)
水 分	9.74
灰 分	2.53
アルコール・ベンゼン可溶分	16.01
熱水可溶分	17.08
エーテル可溶分	2.66
アセトン //	9.56
酢酸エチル //	0.64

る^{2,4)}が今回の商用エキスの原木として用いられたベリーセ産 (中米) のものについても必要な項目について第3表のように結果を得たのでまとめておいた。ここで上欄のアルコール・ベンゼン可溶分と熱水可溶分

は独立に実施したが、下欄のエーテル、アセトン及び酢酸エチル各可溶分については連続的に抽出を行ない夫々の可溶分を表している。

4 実 験

化学分析に用いた実験方法には成可く JIS 規格を用いるようにした。

水分 (P 8002) 試料 2 g (又は 2 ml) を採取し、はかりびんに入れて電気乾燥器を用いて重量減を測定する。

エーテル可溶分 (P 8009) 試料 5 g をとりソックスレー抽出器を用いる。抽出の終わった木粉試料は次にアセトン可溶部の測定に使用した。酢酸エチル可溶部はさらにこのあと木粉を使用している。

アルコール・ベンゼン可溶分 (P 8010) 試料木粉 2 g を用いて行なった。

熱水可溶分 (P 8005) 試料 2 g を秤取し、200 ml 容三角フラスコに移して蒸留水 100 ml を加え、還流冷却管を付けて沸騰水中に浸す。3 時間後、グラスフィルターに残渣をとり可溶分を計算で求める。

灰分 (P 8003) 試料 2 g (又は 20 ml) をとりルツボに入れ、電気炉を用いて $600 \pm 25^\circ\text{C}$ で灰化した。

pH の測定 ポータブル簡易メーター (Horiba H7 vp) を用いて測定した。

試料の TMS 化 ログウッドエキス 1 ml をエバポレーターで濃縮し、真空ポンプを用いて乾燥する。それに無水ピリジン 1 ml, HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 0.2 ml, TMCS (トリメチルクロロシラン) 0.1 ml を順次加え、還流冷却器をつけて 1 時間加熱する。その後、真空デシケーターで溶媒を留去し、n-ヘキサンで抽出して試料液とした。

還元糖の定量 アリン法⁵⁾ を適用した。即ち、アルカリ性で還元糖により還元された亜酸化銅の重量を求めて糖量を換算する方法である。配糖体の糖を求めるには一度フェーリング液を加えて加熱し酸化第一銅を生ぜしめたのち、放冷・滷過した液を 10% 希硫酸で酸性にして 3 時間加熱し、加水分解を行ない、炭酸ナトリウムで中和後、再びフェーリング液を加えて行なった。定量値は検量線を用意して求めた。

タンニンの定量 (JIS K6504: 植物タンニンエキスの分析方法) 試料溶液には商用エキスを用い夫々必要量を用いて測定した。即ち、全固型分及び水分には 50 ml の溶液を用い蒸発皿上で乾涸した。また可溶性固型分と不溶性固型分の測定にはカオリンを加えて処理した。非タンニンとタンニンの吸着識別に用いる湿潤皮粉の調製には市販のメルク社のものを用いた。

試料溶液 100 ml を振とうびんに採り、調製湿潤皮粉 22.9 g を速やかに投入し、振とう機に取付けて 10 分間、 60 ± 2 回/分の速度で回転し、終了後、内容物をろうと上の乾いた布の上にあけ皮粉を軽く絞り出す。この絞り液にカオリン 1 g を加えて攪拌し滷過する。透明な液を得るまで滷紙で滷過を繰返し、えられた透明液 50 ml を蒸発皿にとって蒸発、乾燥、秤量を行なう。ここで非タンニン分 (N) とタンニン分 (T) は次式により算出する。

$$N = \frac{W \times F \times 20}{S} \times 100 (\%)$$

$$T = SS - N$$

W : 固型量 (g)

$$F: \frac{100 + \text{湿潤皮粉 } 22.2 \text{ g 中の含水量}}{100}$$

S : 試料の重量 (g)

SS : 可溶性固型分 (%)

ガスクロマトグラフィー 日立 163 (FID 装着) 型器械を用いた。カラムは 3%-OV-101, 2 m のステンレススチール製 (内径 3 mm) を使用し分析温度は 140°C から 300°C への昇温法 ($5^\circ\text{C}/\text{分}$) と 190°C の

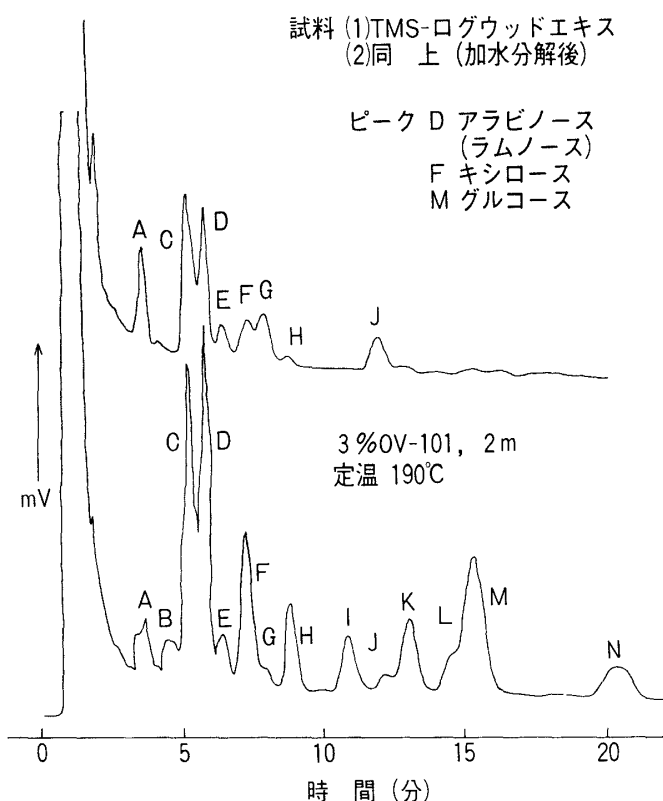
定温法を併用した。移動相気体にはヘリウムを用いた。

5 考 察

紫外分光法を用いてログウッドエキスの色素成分ヘマトキシリンを定量すると溶液の5.71%に相当し、固型物の90%に相当する。ガスクロマトグラフィーの結果からもこの事実は支持できるが木材抽出成分としてこのように特定の化合物を高濃度に含有していることは極めて珍しい例といえる。もっとも、正確にはこのヘマトキシリンにはヘマテインと若干含まれるとみられる配糖体の部分も入っているため補正の必要はあるが、実用上は差支えない結果といえる。なお、ここで定量に可視光を使うと退色が著しく測定できなかった。

次にヘマトキシリンやヘマテインの分子構造は現在一般に容認されているタンニンの構造には入らないとみるべきであるが、皮粉を用いた測定法では十分にタンニン様性状を示すことが判明した。おそらく水溶性でカテコール残基を分子内に保有することがこれらの性質につながるであろうが、この事実は他の分野など、例えば、木材の染色に伴う特許⁹⁾があるが、この特許では2%以上タンニンを含む液を規制している。この場合、ログウッドエキスも抵触することになる。果して正しいタンニンの定量法はどうあるべきかという問題につながってくる。ともかくも今後の問題点である。

固型分から色素化合物を差引いた残りは殆どが糖類であろうと認められるが、当初予想した以上に少なく、約1割と推定される結果となった。純品のヘマトキシリン自体非常に甘味をもつことから、かつてメキシコ原住民達が甘味として利用したのはこのヘマトキシリンであることが判る。ガスクロマトグラムではTMS化により大型のピークとしてヘマトキシリン及びヘマテインが認められるが加水分解処理の結果から考えても早い時間で出るのがヘマテイン、遅いのがヘマトキシリンと推定される。GC-MSによる証明は分



第5図 ログウッドエキスのガスクロマトグラム (部分拡大図)

子量が大きくなり機械の不調もあって成功しなかった。またアラビノースとラムノースのピーク(保持時間)が一致するがこれは GC-MS を行なうと天然物ではアラビノースであることが判った。また第5図におけるピークMもグルコースであることが GC-MS で判明したが、加水分解後急増している点についてはキシロースの増加と共に一部は配糖体から、一部は水溶性低重合炭水化物の分解物と考えられる。

6 要 約

ログウッド心材の抽出液が古くから染色用に用いられているが、最近になって日本で国産の商業用抽出液が製造されるようになった。その性質を知る為に一連の化学分析を行ないその結果を表示した。さらに色素主成分ヘマトキシリンと共存糖類の実体をガスクロマトグラフィーを用いて TMS 誘導体の形で図示し、抽出液の殆どがヘマトキシリン及びヘマテインであることを知った。また、色素化合物が皮粉法によるタンニン測定法では明らかに若干のタンニン量を指示することを認めた。原木の分析も一部行なった。

7 謝 辞

原料の供給をはじめ終始この実験に協力頂いた熊川昭三氏(滋賀原木株式会社)に厚くお礼を申し上げる。

8 引 用 文 献

- 1) 佐藤 惺：活路開拓調査指導事業報告書，“黒引染の染料確保対策に関する調査研究”，京都黒染工業協同組合（1982）
- 2) 佐藤 惺：木材工業，**37**，609（1982）
- 3) 佐藤 惺：染織 α ，No. 18，28（1982）
- 4) A. SATO, J. AZUMA, S. KUMAGAWA and Y. KAWAMURA: 1983 ISWPC, **4**, 116, Tsukuba (1983)
- 5) 新改訂農芸化学実験書，**2**，528（1957）京大農芸化学編 産業図書
- 6) 日本特許，公告番号 45-8674（1970，3.28）