

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：34517

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K02384

研究課題名（和文）藍植物から生成させた紫色色素（インジルビン）の還元による染色

研究課題名（英文）Dyeing of purple pigment(indirubin) produced from indigo plants by reduction

研究代表者

牛田 智 (Ushida, Satoshi)

武庫川女子大学・生活環境学部・教授

研究者番号：40176657

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 600,000円

研究成果の概要（和文）：藍植物からは無色のインジカンから青色色素のインジゴが生成するが、条件によっては紫色色素のインジルビンが生成する。藍は、青を染める天然染料として有益であるが、最も身近なこの染料植物によって赤みの染色を行うことができることは、藍植物の可能性を広げるものとして意義深い。このインジルビンによる染色は、生の葉を用い、繊維内で生成させるという方法で行うことが通例であるが、一旦生成し沈殿させた後に、還元によって（建て染めの手法で）染色することを試みた。その結果、インジルビンを還元して染色できる様々な条件が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

藍植物（タデアイ、リュウキュウアイ、インドアイなど）は、いずれも無色の物質であるインジカンが含まれており、葉の組織が破壊されることで分解と酸化が起こり、青色色素であるインジゴが生成するが、条件によってはインジゴの異性体であるインジルビンが生成する。藍染めにおいては、他の天然染料では染まらない青を染めることが重要であるが、代表的な染料植物である藍植物から、高貴な色とされる紫色を染色する様々な条件を確立することができれば、藍植物の利用価値が高まる。

研究成果の概要（英文）：Indigo plants produce not only blue pigment called indigo but also purple pigment called indirubin from colorless substance named indican due to the dyeing conditions. It is valuable that reddish shade can be obtained from such a popular dye plant as indigo plant which is fundamentally important as the blue natural dye. Generally indirubin is dyed by producing within the fabrics using fresh leaves of the plant. In this research dyeing of indirubin formed as a precipitate was performed by the reduction method. As a result a variety of conditions to dye indirubin by reduction was clarified.

研究分野：染色学

キーワード：インジルビン インジゴ 藍 還元 染色

1. 研究開始当初の背景

(1)環境意識の高まりから、繊維製品を自然からの色で染めたいという意識を持つ消費者が近年増えている。堅ろう性や色の鮮やかさや多様性の面からは、合成染料の方が優れているが、天然染料は、「自然」「伝統」「文化的アイデンティティ」といった観点から、日本だけではなく、世界の人々にも注目が集まっており、学問的にも、国際学会が開催されて関心が高まっており、筆者もいくつかに参加している。また、産業としても、規模は小さいものの、一部の消費者に受け入れられている。

(2)天然染料の中でも藍は、世界各地に、タデ科、マメ科、アブラナ科、キツネノマゴ科などの様々な種類の藍植物があり、古くから藍染めとして染色がなされてきた最も代表的な天然染料である。青を染める天然染料は、ほぼ藍植物しかないので、藍は、青を染めることが最も重要な役割であるが、この研究は、藍植物から紫を染めることをテーマとしている。藍植物を用いて、青色ではなく紫色を染めることについては、藍植物の一種である琉球藍の場合、煮染めによって実現できることは知られていた。その他の方法としても、生の藍植物を用い、染色条件を変えることで、紫色に染色できることおよびその条件については、筆者らは詳細に検討してきた。そのほかの染色方法で藍植物から紫色を染色できれば、身近な藍という染料植物の価値を高めることにつながることを期待されていた。

2. 研究の目的

藍植物からは、通常は青色色素のインジゴが生じるが、赤紫色色素で、インジゴの異性体のインジルピンが生成することがある。まず、藍植物の組織が破壊されることによって、それぞれ別の場所に存在していた無色のインジカン（インジゴの前駆体）と加水分解酵素（ β -グルコシダーゼ）が反応して無色のインドキシルが生成する。その後、2分子のインドキシルが酸化的に結合することでインジゴが生じる。このインジゴのみを生成するルートに加え、藍の生葉のジュースに、エタノールやアルカリを加えたり、加熱したり、酸性にしたりすることでインジルピンが生成することがある。

インジゴは水に溶けないので、繊維に浸透しない。そこで、一旦還元によって水溶性（ロイコインジゴ）にし、繊維にしみこませて繊維内部で酸化により元のインジゴに戻すという方法（建て染め）によって染色が行われている。インジルピンも同様の性質を有するが、藍植物が青を染める唯一の天然染料であることから、他の色の色素の利用はあまり試みられては来なかった。しかしながら、藍植物は、最も身近な天然染料であり、そこから青以外の色が染まれば有益であると考えられ、これまであまり着目されて来なかったインジルピンを生藍植物から染色することについて独自に学術的な観点から様々な研究を重ねて来た。それを基礎に本研究では、一旦生成して沈殿となったインジルピンを還元（建て染め）によって染色できる条件を明らかにするとともに、一般人も実際の染色に用いることができるような方法を確立することを目的とした。このような試みは、インジゴの還元では当たり前のことであるが、染料として活用されてこなかったインジルピンについては、取り組まれてこなかったため、成果が得られれば新たな実用につながると期待された。

3. 研究の方法

(1)乾燥させたインドアイの葉の粉末は、乾燥条件によってはインジルピンが多く含まれ

るが、乾燥葉の建て染めを行うと、綿にはインジゴが優先的に染色されるものの、絹にはインジルビンが優先的に染色される。その特徴について検討した。

インジルビンが生じているインドアイ乾燥葉（藍熊染料株式会社より入手）の建て染め（ヒドロサルファイトで還元しての染色）を、温度や pH を変えて行った。

(2)インドアイの生葉の乾燥の際、すばやく乾燥するとインジゴもインジルビンも生成せず、インジカンを持続した状態で乾燥できるが、乾燥速度が遅いと、インジゴ・インジルビンが生成する。乾燥速度がさらに遅いとインジルビンが多く生成するのではないかとの考えから、その生成の程度について検討した。インジカンが保持された状態で乾燥され、染毛剤として販売されているインドアイ乾燥粉末に、その4.5倍量の水を加えてペーストにしたものを、「生葉」とみなして、乾燥速度や乾燥温度を変えて乾燥させ、生成した色素を溶剤に溶解させ、分光光度計で測定した。

(3)インジゴの還元は、伝統的には発酵が利用されるが、工業的、化学的にはヒドロサルファイトが用いられる。(1)ではこの還元剤によるインジルビンを含む藍植物の乾燥葉を用いた検討を行ったが、天然の藍植物から得たインジルビンではなく、実験室で合成したインジルビンを用い、還元剤として、還元糖を用いての検討を行った。

還元糖として、グルコース、ラクトース、フルクトース、キシロース、マルトース、セロビオース、アラビノース、ガラクトースを用いて、インジルビンを還元し、還元体がどの程度生成したかを、綿および絹を染色することで評価した。

また、還元糖による還元にはアルカリが必要であり、水酸化ナトリウムを用いたが、強アルカリなので、実用的ではないことから、炭酸ナトリウムも検討した。また、温度の影響も調べた。

(4)インジルビンが還元された状態での安定性を調べた。インジルビンをアルカリ下、ヒドロサルファイトで還元し、様々な条件（空気中、アルゴン雰囲気下など）で放置し、還元体が保持できるかを調べた。

(5)インジルビンを還元して染色できる条件は明らかになったが、藍植物からインジルビンを生成させたとき、必ずインジゴも生じているので、紫色に染めるには、その混合物から、インジルビンのみを選択的に還元できる条件を見出すことが望まれる。そこで、インジゴとインジルビンの混合物に対して、還元剤としてヒドロサルファイトや還元糖を用い、還元時の pH や温度を詳細かつ系統的に変えたり、用いる還元糖を変えたりして還元を行い、絹布および綿布を染色してその色味を見ることで、インジゴ・インジルビンのどちらが多く還元されているかを調べた。また、還元剤を少なくすれば、インジゴ・インジルビンのうち、より還元されやすい方が選択的に還元されるのではないかと考え、還元剤の添加量を変化させた還元を行った。

また、インジゴ・インジルビンのすべてを還元させない条件（還元剤が少ない条件）で還元させ、溶解したものを濾別で取り除いた残渣に対して、還元・染色を行った。

4. 研究成果

(1)インジゴとインジルビンを含むインドアイ乾燥葉を用い、ヒドロサルファイトによる還元を行うと、条件が異なると、インジゴあるいはインジルビンの選択的な還元が起こり、染色結果（色味）が異なることを期待したが、温度や pH を様々変化させても、綿は

インジゴが優先的に（青みの色に）染色され、絹はインジルビンが優先的に（紫みの色に）染色されるということに大きな違いは生じなかった。

(2) インドアイの乾燥粉末を水に溶いて、生葉と同じ状態にしたのち、乾燥させて色素（インジゴ・インジルビン）を生成させたところ、常温で乾燥させたものものは青緑色で、エタノール抽出液もインジルビンの吸収は確認されなかったが、80℃で乾燥したものは、灰色っぽくなり、インジルビンの540nmの吸収が確認できた。ただし、その量については、乾燥速度による違いはほとんど見られなかった。温度が高い方がインジルビンの生成が促進されることがわかっているが、今回の結果もそれに合致した。

(3) 実験室で合成したインジルビンを用い、各種の還元糖による還元を行い、還元して染色されるかどうかを検討したところ、いずれの糖による還元でも、絹は極めて薄いピンクに、絹はそこそこのピンクに染まった。糖の違いとしては、ラクトース、セロビオース、ガラクトースがよくなかったものの、他の糖ではほぼ同程度の還元が起こった。

還元糖による還元の際に必要なアルカリについて、水酸化ナトリウムではなく炭酸ナトリウムで検討したところ、アルカリが弱いためか還元は少ししか起こらなかった。また、この還元には比較的高温が必要で、常温ではほとんど還元は起こらないことがわかった。温度の効果として、60℃と80℃を検討したが、80℃の方がよく染まった。

(4) インジルビンの還元体が、どの程度保持できるかを調べたところ、空気酸化により壊れやすいのは当然であったが、アルゴン雰囲気下で空気酸化を避けると還元体は12日間は安定に保つことができた。

(5) 新鮮な藍植物には、藍の色素であるインジゴの前駆体であるインジカンが含まれており、これが分解・酸化することでインジゴが生成するが、条件を変えることでインジゴの異性体である赤色色素のインジルビンを生成させることができる。しかし、この生成物は、インジゴとインジルビンの混合物であるため、還元させて染める方法（建て染めの方法）で、このインジルビンを選択的に染色することができないかを明らかにすることが必要である。様々な還元条件を変えての還元・染色を行ったが、いずれの場合においてもインジゴもインジルビンも同程度に還元され、どちらかが選択的に還元されるという条件を見出すことはできなかった。また、一部を還元させて取り除いた残渣が、インジゴ・インジルビンのどちらかが多くなることを期待したが、特にそのような傾向は見られなかった。今後は、さらに何らかの要因を加え、インジゴ・インジルビンの選択的な還元が起きるような条件を見出すことが望まれる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 牛田 智、桐山あかり、佐々木芳乃
2. 発表標題 インドアイの「生葉」からの色素の生成と染色
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牛田 智
2. 発表標題 藍植物の生葉からの青色染色および紫色色素（インジルピン）による染色
3. 学会等名 天然染料顔料会議
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------