花びらの染料紅花

Carthamin Extracted from Petals of Safflower

大 津 玉 子

1. はじめに

古代の染料は、植物や動物から得た着色力のある抽出物であった。おそらく最初は、数種類であったと考えられている。それらは Tyrian Purple(巻貝の分泌物から採った紫色の染料)、Madder(茜の根を煮た液から採った赤色の染料)、Kermes(ペルシャおよび近東諸国でカシワやヒイラギなどに寄生する貝殻虫から採った紫色の染料)、Woad(大青と称する一種の藍)、Indigo(植物藍の葉から採った青色の染料)、Safflower(紅花から採った黄色の染料：水に浸けると黄色の色素が先に溶け出すので初期の頃は黄色だけを使ったものと考えられる)などであろう¹⁾。その後、数千年の間に 30 種類ほどになり、1856 年、最初の合成染料モープが出現するまでその数と染法はほとんど変化しなかった。その中で、赤色を与えるものとして、先ず植物系の茜、そして紅花、次いで動物系のコチニール、ラックなどが挙げられる。

紅花は唯一、花弁を使用する天然染料である。咲き始めは黄色で、次いで赤味がさしてくる。一般に花びらで染めると咲いている状況と異なる色になるが、紅花は咲いている時の色と染まる色が一致する。花弁から黄色と赤の色素が抽出され、染料や着色料として使われる他、赤色色素は口紅、ほほ紅などの化粧品として長く使用されてきた。また、花から抽出したエキスは主として婦人病に効く生薬として古くから知られている。その種子には、リノール酸を主成分とする油が含有され、現在、食用薬用として使用されている。最近では、食用色素として天然色素が見直され、一部の企業では、紅花の赤色色素カルタミンに注目し始めている。

世界の紅花の栽培面積の 50% 以上がインドで、そのほかメキシコ、米国などの乾燥地帯で栽培されているが、その多くは種子から油を採取するためである。わが国では、紅花が渡来して以来、美しい赤色を染め出す染料として人

気が高く、江戸時代には高級染料として 100 トン近くの生産があった。しかし明治になってからは合成染料に取って代われ、現在ではかつての産地であった山形県を中心に少量が契約栽培されているだけで、日本で市販されている紅花の大半は中国から輸入され、その一部が医療品として利用されている。

最近では様々な分野で安全性や環境への配慮から天然物が見直されるようになり、研究も進んできている。本稿では、天然染料としての紅花を取り上げ、その沿革、花弁に含まれている色素、染色方法、日本の伝統的な紅花染めで使用されてきた烏梅、紅花染めした染色物の色調について述べる。

2. 紅花の沿革

紅花はキク科の越年草で学名を *Carthamus tinctorius* L. (1753 年命名)という。属名は、染めるという意味のアラビア語に由来する。色素を取る花は、夏に枝の先に鮮黄色の管状花が頭花をつくり、その後部分的に赤色に変化する。染色用は総苞片の縁に棘のある種類である(図 1)。その歴

図 1 紅花

史は非常に古く、紀元前 2500 年頃のエジプトのミイラの墓で発見された麻のリボンの黄または淡紅色が紅花で染められたものであることが確認されている²⁾。また、2700 年以上前のエジプトのサッカーラ遺跡から紅花の花びらと化粧品用に作られた赤色色素が出土している³⁾。1828 年にエジ

TAMAKO OTSU
昭和女子大学短期大学部 生活文化学科
教授、学術博士
〒154-8533 世田谷区太子堂 1-7
Tel : 03-3411-6075 Fax : 03-3411-2669
E-mail : tamago@swu.ac.jp
専門 染色化学
趣味 旅行、園芸

プトのテーベで、紀元前3世紀にギリシャ文字で書かれたパピルスの写本が発見された。このうち幾つかはオランダのライデンに売却され、他はスウェーデンのストックホルムの王立科学院に送られ、後に保存場所にちなんで Papyrus Leidenis、Papyrus Holmiensis と名付けられた。これらのパピルスは化学に関する版本で染色処方についても記してある。Papyrus Leidenis には、赤色を作る材料の一つとして紅花の花弁が挙げられている⁴⁾。

紅花の原産地はエジプトのナイル川流域といわれ、その栽培法はシルクロードを経て中国に伝えられた。しかし、西域においてはその染色技術は長い間、秘法とされ、中国に伝えられたのは1世紀頃といわれている。日本へは、仏教とともに伝来したとも、推古天皇の頃、高句麗の僧曇徴がもたらしたともいわれている⁵⁾。「くれのあい」「くれない」「くれないばな」「くれのはな」「べにはな」「すえつむはな」と呼ばれ親しまれてきた。日本に紅花が伝来してきた頃、藍という言葉は染料の総称として使っていたようで、紅花のことを呉(中国)の国からきた染料という意味で当初、「呉藍(くれのあい、くれあい)」と称したものと考えられる。また、紅花の花が株の外側から内側に順に咲き、その花を外側から摘んでいくことから「末摘花(すえつむはな)」とも名付けられた⁶⁾。源氏物語第六帖にその名の登場人物が見られる。

古くから紅花で染色された衣服は灰で洗濯すると色が落ちたり、日にあると退色する性質があることがわかっていった。そこで紅花から「うつろう」「はかない」の言葉が導かれた。万葉集には紅を詠んだ歌が多数ある。その中の一首「紅に染めてし衣雨降りてにほひはすともうつろはめやも」は、美しい紅で染めた衣だから、雨が降ったからといって、色はますます美しく照り映えるだけで、褪せるなんてことがあるはずがないという意味である。しかし、「うつろはめやも」- 褪せるなんてことがあるはずがない - といえるのは、裏を返せば、実際には紅花で染めた衣は雨(水)で色落ちて色が褪せることを作者が承知しているということである。このように染色堅牢度が低いにもかかわらず、栽培に手間がかかり染色法も難解であり、何よりもその色の美しいことから非常に高価で貴重なものとされ、明治になって合成染料が輸入されるまでは、紅花は数少ない赤系染料の花形であった。

延喜式の縫殿寮・雑染用度条には宮中の御服や調度品の紅染法と紅花の買納の規定があり、平安時代の貴族階級、特に女性の憧れの色であったと考えられる。特に濃い紅色は、高位の人にしかその着用は許されず禁色となった。紅色といっても、最も濃い色を「韓紅」、黄色色素の梔子や鬱金で下染めして濃い紅色で重ね染めたものを「朱華」と呼び、紅花一斤で布一反を薄く染めたものを「一斤染め」といった。

紅花がわが国に渡来してから、九州、中国、近畿、関東など多くの地域で栽培されたが、中世末期からは紅花の栽培に適した気候であったことから、現在の山形県の最上川

流域で栽培されるようになった。江戸時代には最上紅花が最も発色が良いとされ、わが国の過半数を生産するようになり、紅花生産は米沢藩の財政を支えるほどに隆盛を極めた。収穫された紅花は後述する紅花餅となって京都に送られ、染料や京紅として使用された。当時の紅花の栽培から紅花餅の売買までの過程を作業ごとに描いた「紅花屏風」が、山形美術館、山寺芭蕉美術館に所蔵されている。日本の特産品の番付を決めた「諸国産物見立相撲番付」では、東の関脇が最上紅花で、西の関脇が阿波の藍玉とされ、これらが江戸時代の二大染料であったことがうかがえる。

近年になって天然染料が合成染料にその座を奪われてからは紅花もその影を潜め、染織家などに供給するために少量契約栽培されてきたが、昭和40年代後半には、紅花が皮膚に対して抗炎症作用を持ち、血行を良くし肌の健康を保つなどの特性が見直され、大手化粧品会社との間で大量の契約栽培が行われ、一時は約36ヘクタールの栽培を行ったが、現在では、その10分の1程度となっている。ところで宮中の式典で用いられる服装の赤色は今でも山形産の紅花が使用されているという。

3. 紅花の色素

紅花の花弁中には少量の赤色色素と大量の黄色色素が含まれている。赤色色素はカルタミン(carthamin)、黄色色素はサフラワーイエロー(safflower yellow)と呼ばれている。カルタミンに関する研究は Preisser⁷⁾、Schlieper⁸⁾、Malin⁹⁾、Radeliffe¹⁰⁾、亀高¹¹⁾らによって報告されたが、その分子式は未決定であった。その後、亀高とPerkinは初めてカルタミンを結晶として分離した¹²⁾。1930年に日本の女性化学者の草分け黒田はフラボノイド類の中のカルコン類として図2(a)のような構造を提案した¹³⁾。その後 Seshadriらは図2(b)のようなキノン構造を提案しカルタモンと命名した¹⁴⁾。しかし、小野寺らは合成的な見地から図2(c)のような構造を提案し¹⁵⁾、現在ではこの構造が採用されている。

黄色色素は多成分よりなり、きわめて水に溶けやすい。小野寺らはその中の3種の色素を分離し、サフロミンA、サフロミンB、サフロミンCと命名し、これらの構造(図

図2 カルタミンの構造

図3 黄色色素の構造

3)を解明した¹⁶⁾。

紅花の咲き始めは黄色であるが、だんだんと赤色に変化してくる。摘んだ花弁を簗に広げ、太陽にあてて乾燥させるとより赤味を増す。また、黄色の花弁を指先で揉んでいるうちに赤くなることが古くから知られている。これらのことは花弁の中にカルタミンに変化する前駆体が存在することを示唆している。下郡山らは黄色のカルタミン前駆体を分離し、黒田のカルタミンの構造式に基づいて図4(a)

図4 カルタミン前駆体の構造

のような構造式を報告している¹⁷⁾。小野寺らはすでに明らかにしたカルタミンの構造から、前駆体の構造を図4(b)のように推定している¹⁶⁾。

伝統的な方法で紅花染めを行っている染織家山岸幸一氏は、染色後、水酸化と称して自然流水で洗ったり、濃色を得るための繰り返し染色では繰り返しの間隔を1ヶ月程度と長くしたり、染色後、1年間ほど保存し寝かせてから使用したりしている³⁾。これらの処理は、カルタミンとともに染着したカルタミン前駆体をカルタミンに変化させる効果があるように思われる。

4. 染色

4.1 色素の抽出と染色方法

染色には花卉の乾燥したもの(散花)をそのまま使用する場合と紅花餅(花餅、紅餅ともいう)を使用する場合がある。紅花餅は中国で作られていたが、わが国でも江戸時代に作られるようになり、紅花餅を使った染色が盛んに行われるようになった。

紅花餅は、黄色色素を水でよく洗い流し搾った後の花弁を小さな団子状に丸め、これをのばして煎餅状にして、簗の上に並べその上に簗をかぶせて発酵させた後、乾燥したものである。散花よりも紅花餅を使用して染色したほうが深い赤色になるといわれ、その実験結果が報告されている⁶⁾。このことは、発酵させる過程でカルタミン前駆体がカルタミンに変化し、カルタミンの純度が高くなったためと考えられる。

紅花の花弁には前述したように何種類かの黄色色素と赤色色素カルタミンが含まれている。赤色色素を得るには、黄色色素が水に、赤色色素がアルカリ性の水に溶ける性質を利用する。まず、中性の水に花弁を浸けて黄色色素を抽出する。さらに花弁から黄色色素を水でよく洗い流した後、pH10.5程度のアルカリ性水溶液でカルタミンを抽出する。この抽出液に酸を加えて中和するとカルタミンが析出して赤色に変色する。この中に繊維(絹)を入れて染色する。この時、黄色色素が残存していると黄味がかった赤色に染まる。セルロース系の繊維には黄色色素が染着しないので、セルロースで黄色色素を除去することができる。酸で中和したカルタミン抽出液にセルロースを入れてカルタミンを吸着させた後、アルカリ性の水に浸けてカルタミンを溶出し、これを酸で中和して絹を染めると黄味の少ない赤色に染めることができる。延喜式の用度の条文にある紅花染めにおける「麩」の役割はセルロースと同じといえるだろう。

黄色色素が完全に除去できず残留している染液で染色する場合、染色温度が高いと黄色色素の染着速度が速いため黄色色素が多く染着する結果、黄味がかって染まってしまうと長嶋らが¹⁸⁾報告している。紅花の染色は昔から「寒紅」といわれ、気温の低い時期に冴えた色が出るとか、染色温度が低いほうが深い赤に染まるといわれているが、その理由は長嶋らの実験結果から説明できよう。

伝統的な染色法では、染色後、さらに発色あるいは色素

の定着のため酸性の水中で 15～30 分間繰る。すると色が冴えて鮮やかになるといわれている。

カルタミンを抽出するためのアルカリ剤としては炭酸カリ、炭酸ソーダなどが、中和するための酸としては酢酸、クエン酸などの化学薬品が現在では使用されているが、伝統的な染色法では、アルカリ剤として草灰、藁灰が、酸として米酢や烏梅が使用されてきた。伝統的な方法で染色する現代の染織家は、中和のためには米酢と烏梅を適宜用いているが、最後の酸処理では、鮮明な赤色にするためとの理由で烏梅を使用している。

4.2 烏 梅

六朝末、後魏の実用農書「齊民要術」の紅花の項には、染色には安石榴と乳酸が酸として使われていたことが記されている¹⁹⁾。安石榴の栽培がペルシャからシルクロードを東へと広がっていったことから、紅花の染色技術の伝播も同様と考えられる。しかし、わが国における伝統的な紅花の染法では、酢が用いられ江戸時代には烏梅(図5)が多く用いられるようになった。

図5 烏 梅

烏梅の製造法についても「齊民要術」に記されおり、日本には遣唐使が伝えたとの説もあり中国から伝来したと考えられる。烏梅は、黒梅とも呼ばれ、梅の実を煙で燻したもので、延喜式 37 典薬寮の条に「烏梅丸」の名が見えるように主に薬用として用いられたものと考えられる。1713 年刊行の百科事典「和漢三才図会」には烏梅の製造法が記され²⁰⁾、その産地として備後の三原が挙げられている。

18 世紀後半になると、梅林で有名な現在の奈良県月ヶ瀬でも烏梅を作るために梅樹が植えられ、烏梅の生産量が伸びた。もともと月ヶ瀬の自然環境が梅樹の生育に適して古くから梅樹が多かったこと、烏梅が高価で収入がよかったことが本格的な烏梅の生産を始めるきっかけとなったものと考えられる。月ヶ瀬の烏梅は薬用としてではなく紅花染め用として使われた。江戸時代に最上紅花が京都に送られたように、烏梅も京都に送られ紅花染めに用いられた。しかし、明治になり合成染料が輸入されるようになると、それまで紅花染めに必須であった烏梅の需要は急速に衰退し、多くの烏梅生産農家は養蚕や製茶業に転業した。現在

では月ヶ瀬の中西喜一氏が日本において唯一人、烏梅作りを行っている。年間 170Kg を生産し、その 8 割が染色用、2 割が薬用として出荷されている²⁰⁾。

烏梅の製法²¹⁾は以下のようである。梅拾い：完熟して地面に落ちた梅(落ちたばかりの黄色く色づいている梅で、触るとまだ硬いもの)を集める。煤まぶし：竈や鍋の底についた煤を集めておく。梅を吊り下げた箕に入れ、水を打って煤をかけ、箕をゆすり、均一に煤をつける。窯焚き：煤をまぶした梅を簾に並べる。地面に深さ 70cm の穴を掘り、これを窯とする。窯の底で柴や割木、刳殻を焚く。窯の上部に簾を置き、全体に簾をかぶせ、上から水をまき一昼夜蒸し焼きにする。乾燥：燻蒸後、1～2 週間天日で乾燥させる。

染色では、烏梅を熱湯に浸しその上澄液(クエン酸を多く含む)を酸として用いる。江戸時代になると紅花染めに何故、烏梅が用いられるようになったのか不明であるが、烏梅を使用すると深く美しく染まるとの経験が影響しているものと思われる。

5. 酸の種類が色調に及ぼす影響

伝統的な染色法で紅花染めをする場合に用いられる酸として烏梅、米酢が知られており適宜用いられてきたことは前述した通りである。特に染色後の酸処理では経験的に色を深く鮮やかにするために烏梅が良いとされている。そこで筆者は烏梅を使用すると他の酸と比較して色調にどのような違いが生じるのか調べるために、烏梅、クエン酸、酢酸をカルタミン抽出のために用いる中和剤および染色後の酸処理剤として用いた。烏梅は熱湯に浸けて一晩放置後、濾過して得られた濾液(以下烏梅)を用いた。いずれの酸も同一の pH の水溶液に調整し使用した。

染液は、図6に示したように花卉から直接抽出する方法と更に黄色色素を取り除くため、セルロースパウダーを用いる抽出方法によって調製した。

染色は絹羽二重を 2 枚、調製した 6 種類の染液で浴比 50:1、温度 15℃ で 1 時間染色した。染色後、2 枚の絹布

図6 カルタミンの抽出

のうち1枚は水洗し乾燥した。もう1枚は、中和に用いた同じ酸の水溶液(pH 3.4)で浴比50:1で15分間繰りながら処理した後、水洗し乾燥した。

表1は12種類の染色試料をまとめたもので、肉眼によっても色調に差があることが十分認められた。

測色色差計(日本電色工業製)を用いて基本色に対する色

表1 染色試料

抽出方法 染色後の処理 酸の種類	花卉から直接抽出		セルロースパウダーから抽出	
	水洗	酸処理	水洗	酸処理
烏梅	○	●	①	②
クエン酸	△	▲	△	▲
酢酸	□	■	□	■

調の差を偏色判定図により求めた。図7~9は花卉から直接抽出したカルタミンで染色した場合、図10~12セルロースパウダー抽出の場合である。図7、8、10、11は烏梅を用いた場合を基本色に、図9、12は染色後、水洗のみの場合を基本色に測定した。図13は直接抽出を基準にセルロースパウダー抽出を比較したものである。

これらの測定結果から以下のことが明らかになった。(1) 烏梅と試薬のクエン酸を用いた場合は、色調にほとんど差が認められない。これは烏梅の主成分がクエン酸であることから説明できる。(2) 直接抽出では、染液のpHが同じであっても酢酸を用いた場合には、赤方向への偏りすなわち黄味が強くなり加えて濃色に染まる。微量に残存する黄色色素が、烏梅、クエン酸を用いると染着しないが、酢酸

図7 直接抽出・水洗の場合

図10 セルロースパウダー抽出・水洗の場合

図8 直接抽出・酸処理の場合

図11 セルロースパウダー抽出・酸処理の場合

図9 直接抽出・水洗と酸処理の比較

図12 セルロースパウダー抽出・水洗と酸処理の比較

図 13 直接抽出とセルロースパウダー抽出の比較

では染着すると考えられる。酢酸を用いた場合には、染色残液の 400nm 付近の吸光度が低下することからこのことが示唆される。(3)セルロースパウダー抽出では、結果的に 2 回の抽出を行っているので色素濃度が低下し、従っていずれの酸でも直接抽出に比較すると薄く染まっている。烏梅、クエン酸では、色相、彩度に大きな変化は認められず、酢酸では、直接抽出に比べると赤紫方向への偏りすなわち青味を帯びるようになり、セルロースパウダーにより黄色色素が除去されていることがわかる。(4)酸の種類によらず染色後の酸処理によって青味が強くなり、濃色となる。

表 2 は最大吸収波長(518±4nm)における染色布の K/S 値を示したものである。染色条件により最大吸収波長が幾分異なるので正確な比較とはならないが、酸処理することによって染色濃度が高くなり、酢酸を用いた場合が最も濃色になることが認められる。

烏梅を使用すると深く美しく染まるとか、色を深く鮮やかにするとか、染色後、烏梅で処理すると色が冴えて鮮やかになるとかいわれてきた。これまでの実験結果から、酢酸に比較すると烏梅を用いた場合は黄味が減少する。また、酸処理すると烏梅に関わらず黄味が減少し、青味が増すとともに濃色となる。その理由はこの実験結果だけではわからないが、「深く鮮やか、冴えて鮮やか」ということは、黄色色素が染まっていない、赤色色素のカルタミンの染着濃度が高いということのように思われる。

表 2 最大吸収波長における K/S 値

抽出方法 染色後の処理 酸の種類	花弁から直接抽出		セルロースパウダーから抽出	
	水洗	酸処理	水洗	酸処理
烏梅	1.43	1.67	1.05	1.54
クエン酸	1.48	1.62	1.34	1.50
酢酸	1.75	2.45	1.61	2.04

6. おわりに

合成染料ムーブが英国の若き研究者パーキンによって偶然、発見されたのが約 150 年前、それまでは何千年もの長

きに亘ってわずか 30 種類ほどの天然染料によって染色が行われてきた。その染色方法は長い間の経験を積み重ねながら工夫されてきたものである。しかし、簡単な合成方法、安価な原料、簡単な染色方法、鮮やかな色、それまでの天然染料と比べて大きな利点のある合成染料が次々に誕生し天然染料は衰退した。最近では、長い使用の歴史をもつことによる安全性への信頼、環境への配慮、薬効への期待、鮮明ではないが柔らかい独特の色合いから天然染料を見直す動きがあり、少しずつ研究されるようになってきた。

紅花も堅ろう度が低いという欠点を改良し、経験を頼りにする染色方法を合理的な方法に改善すれば、その色の美しさ故に使用価値も高まってくるだろう。天然染料が合成染料に取って代わられたように、将来、天然染料が合成染料に取って代わるということはまずなかろうが、天然染料の研究を通して新たな発見を期待したい。

参考文献

- 1) J. ツァーン、染色工業、26、551(1978) [Bayer Farben Revue より転載]
- 2) J. ツァーン、染色工業、27、19(1979)
- 3) 奈良県教育委員会文化財保存課、烏梅製造記録作成(4) 烏梅その利用 (2001)
- 4) J. ツァーン、染色工業、28、248(1980)
- 5) 難波恒雄、染織 α、No.183、32(1996)
- 6) 木村光雄、染色工業、37、323(1989)
- 7) Preisser, J. pr. Chem., 32, 142(1844)
- 8) Schlieper, Ann., 58, 357(1846)
- 9) Malin, Ann., 36, 117(1897)
- 10) Radeliffe, J. Soc. Dyers, 13, 158(1897)
- 11) T. Kametaka, Tokyo Kagaku Kaishi, 27, 1202(1906)
- 12) T. Kametaka and A.G. Perkin, J. Chem. Soc., 1415 (1910)
- 13) 黒田チカ、日本化学会誌、51、237(1930)
- 14) T. R. Seshadri and R.S. Thakur, Curr. Sci., India, 29, 214 (1960)
- 15) H. Obara and J. Onodera, Chem. Lett., 201(1979)
- 16) 小原平太郎、小野寺準一、佐藤慎吾、山形大学紀要(工学)、22、91(1993)
- 17) M. Shimokoriyama and S. Hattori, Arch. Biochem. Biophys., 54, 93(1954)
- 18) 長嶋直子、小笠原真次、片山 明、日本家政学会第 54 回大会研究発表要旨集、183(2002)
- 19) 吉岡常雄、工程写真によるやさしい植物染料入門、紫紅社(1982)
- 20) <http://mytown.ashahi.com/nara/news01.asp?c=5&kiji=273>
- 21) 奈良県教育委員会文化財保存課、烏梅製造記録作成(1) 烏梅その概要(1997)