

## 天然染料の染色性に関する研究 (第25報)

### — 動物染料コチニール抽出液の色相に及ぼすモノカルボン酸添加の影響 —

樫野悦子・上田みずほ

#### Studies on the Dyeing Properties of Fibers by Natural Dyes (XXV)

#### — The Effect of Monocarboxylic Acid Addition on the Color of the Extracted Solution of Cochineal in Animal Dyes —

*Etsuko KASHINO and Mizuho UEDA*

Cochineal colorant consists in *Coccus cacti* L of insect, and it is safe to use in life. As a fundamental study on the rational dyeing fiber by Cochineal dye, the color change of extracted Cochineal in initial each pH by addition of various acids with a state of standing 20-30°C were investigated by means of the chromaticity consists of  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  in uniform color scale system. Four additives of methanoic acid, ethanoic acid, propanoic acid, n-butanoic acid as monocarboxylic acids were used. The detailed initial pH were prepared for each pH0.2 by every monocarboxylic acids. Cochineal solutions were extracted for 1 from to 56 days.

In conclusion, the lightness  $L^*$  value of chromaticity decreased with increased of the progress of 1 from to 56 days in additive of monocarboxylic acids. The  $a^*$ ,  $b^*$  value of chromaticity in initial pH2.0~pH2.8 by monocarboxylic acids haven't changed with the progress of 1 from to 56 days, and them of chromaticity in initial pH3.0~pH4.0 by monocarboxylic acids have changed with the progress of 1 from to 56 days and by a kind of monocarboxylic acids. The sharp fluctuations of lightness  $L^*$  value of chromaticity agree with the sharp fluctuations of the pH that transferred from acidic solution to neutral solution in progress of 1 from to 56 days.

### I. 緒 言

コチニール染料は、天然染料の中で赤色から赤紫色系に染色できる数少ない動物染料である。その色素は、メキシコ原産のカイガラムシ科エンジ虫 (*Coccus cacti* L) の体内に含まれており、中南米のメキシコ、グアテマラ、スペインのカナリア諸島などの砂漠地帯に生息している。コチニール虫は、これらの砂漠地帯にあるサボテン科のベニコイチジク (*Nopalea, coccinellifera*) に寄生しているが、産卵前に一部を残して採取され、窯で加熱殺虫の後、乾燥虫体として輸出

されている<sup>1)</sup>。しかし、その収穫量は非常に少なく、極めて貴重で高価な天然着色料である。コチニール色素を染料として利用するには、乾燥虫体からその色素を有効に抽出することが必要である。海外では10~11世紀、14世紀、16世紀、18世紀にかけてアンデスやスペイン、イタリアの染色裂に鮮烈な濃い赤色がコチニールで染色されており<sup>2)</sup>、コチニールが繊維製品の染色に多く使用されていたと考えられるが、日本では、コチニール色素による繊維布への染色はこれまでほとんど行われていないために、コチニール染色に関する文献は極めて少なく、ほと

んど明らかにされていない。これまで筆者らは、コチニール抽出に関して添加剤の種類及びその効果、抽出時の条件、酸添加による抽出後の長期保存など、またコチニール色素の主成分であるカルミン酸溶液への酸の添加による色相への影響を検討してきた<sup>3-7)</sup>。その結果コチニールの抽出には初期 pH 値が大きく関係していることが判明し、本研究では、各種類の酸の中から、モノカルボン酸4種について、コチニール抽出時における詳細な各モノカルボン酸添加での色相変化を経目的に測定し、また pH 測定も行って色相変化域と pH 値変化域との関連を含めて検討を行った。

## II. 実験材料

コチニール抽出用として、コチニール乾燥虫(田中直染料店より購入)を用いた。添加剤としてのモノカルボン酸には、メタン酸(HCOOH)、エタン酸(CH<sub>3</sub>COOH)、プロパン酸(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH)、n-ブタン酸(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)の試薬特級又は一級(和光純薬)を希釈して使用した。

溶液の調整、その他の実験には、イオン交換後に蒸留した蒸留水を用いた。

## III. 実験方法

### 1. コチニール色素の抽出方法

コチニール色素を抽出するための抽出用溶液の初期 pH 値は、pH2.0~pH4.0を0.2ごとに区切って設定し、それぞれのモノカルボン酸を用いて pH 調整を行った。容量100mlの共栓付三角フラスコに抽出用溶液50mlを入れ、デシケーター中に保管したコチニール乾燥虫を精秤して加え、コチニール乾燥虫と抽出液の割合を10g/Lの一定にして抽出を行った。抽出環境は、室温(20~30℃)の実験室内であり、日常生活時間の蛍光灯の下で静置状態で1~56日間抽出した。

なお、比較のためにモノカルボン酸無添加の場合(蒸留水のみ)の抽出液でも抽出を行った。

実験の繰り返し数は3~6回である。

### 2. コチニール色素抽出液の色度の測定

測色色差計(日本電色 Z-1001DP 型)を用いて透過モードによる L\*a\*b\* の値を求めた。

### 3. コチニール色素抽出用溶液及び抽出液の pH 測定

コチニール色素抽出用溶液の初期 pH 値及び抽出後の溶液の pH は、pH メーター(ホリバー F-11)を用いて25℃で測定した。

## IV. 実験結果及び考察

### 1. 酸性領域初期設定のコチニール色素抽出液の明度指数<sup>8) 9) 10)</sup> (L\*)

コチニール抽出溶液の明度指数(L\*)をFig.1~8に示す。Fig.1は、メタン酸、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸添加による初期値 pH2.0の場合であり、比較のために蒸留水のみによるコチニール抽出液の明度指数(L\*)も図中に示してある。Fig.1の初期値 pH2.0では、メタン酸及びエタン酸添加の場合は7日抽出まで急速に明度 L\* 値は低下し、プロパン酸添加の場合は、14日抽出までであり、n-ブタン酸添加の場合のそれは、28日抽出までである。その後はいずれの場合も56日抽出までゆるやか

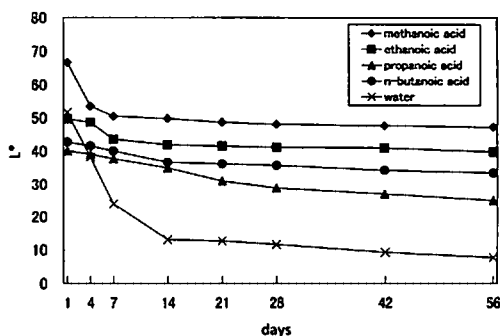


Fig.1 Psychometric lightness (L\*) of extracted Cochineal solution in initial pH2.0 by addition of monocarboxylic acids and water only (initial pH5.7) at the time-course (20-30℃, 10g/L)

に低下する。これに対して蒸留水抽出の場合は、14日抽出まで最も急速に明度 $L^*$ 値は低下し、その後は、56日抽出まではゆるやかに低下し、モノカルボン酸添加よりも最低の明度 $L^*$ 値となることが認められる。1日抽出での明度 $L^*$ 値が蒸留水抽出と比較して低いのは、エタン酸添加>n-ブタン酸添加>プロパン酸添加の順である。この事は、エタン酸、n-ブタン酸、プロパン酸添加の場合には明度 $L^*$ のみについて添加効果のあることが認められる。Fig.2の初期値 pH2.2では、Fig.1の初期値 pH2.0の場合よりもモノカルボン酸添加による明度 $L^*$ 値は、全体的に少し上昇し、モノカルボン酸添加によるその順序は、メタン酸>エタン酸>プロパン酸>n-ブタン酸であることが認められる。蒸留水抽出と比較すると、1日抽出におけるプロパン酸及びn-ブタン酸添加の明度 $L^*$ 値は、蒸留水抽出のそれよりも低い値であり、明度 $L^*$ 値のみについて添加効果が認められる。Fig.3の初期値 pH3.0及び Fig.4の初期値 pH3.2では、1日抽出から56日抽出において、エタン酸、プロパン酸、n-ブタン酸添加の場合は、1日抽出から56日抽出にわたってプロパン酸及びn-ブタン酸添加の明度 $L^*$ 値が大きく上昇し、エタン酸添加の明度 $L^*$ 値とほぼ同じ値を示す。一方、メタン酸添加の明度 $L^*$

値は、28日抽出まで急速に低下し、28日抽出から56日抽出まではゆるやかに低くなり、蒸留水抽出の明度 $L^*$ 値よりも低い値を示して明度 $L^*$ 値のみでの添加効果が認められる。Fig.5の初期値 pH3.4でのエタン酸、プロパン酸、n-ブタン酸添加による明度 $L^*$ 値は、Fig.3の初期値 pH3.0、Fig.4の初期値 pH3.2よりも若干低下しているが、ほぼ同様である。しかし、メタン酸添加での明度 $L^*$ 値は、14日抽出まで直線的に急低下し、その後56日抽出までゆるやかに低下し、蒸留水抽出の明度 $L^*$ 値よりも低い値となり、明度 $L^*$ 値のみについて添加効果が

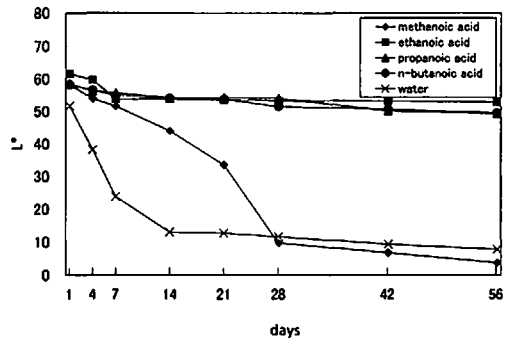


Fig.3 Psychometric lightness ( $L^*$ ) of extracted Cochineal solution in initial pH3.0 by addition of monocarboxylic acids and water only (initial pH5.7) at the time-course (20-30°C, 10g/L)

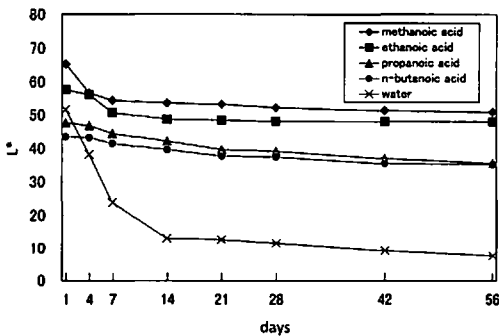


Fig.2 Psychometric lightness ( $L^*$ ) of extracted Cochineal solution in initial pH2.2 by addition of monocarboxylic acids and water only (initial pH5.7) at the time-course (20-30°C, 10g/L)

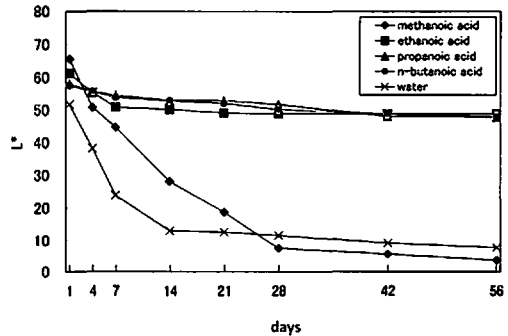


Fig.4 Psychometric lightness ( $L^*$ ) of extracted Cochineal solution in initial pH3.2 by addition of monocarboxylic acids and water only (initial pH5.7) at the time-course (20-30°C, 10g/L)

認められる。Fig.6の初期値 pH3.6での明度  $L^*$  値は、エタン酸添加では、21日抽出まで急速に低下して、蒸留水抽出の明度  $L^*$  値よりも低い値となり、その後、56日抽出までゆるやかに低い明度  $L^*$  値となる。プロパン酸添加では、21日抽出まで比較的高い明度  $L^*$  値であるが、28日抽出から56日抽出にかけて急速に低下して蒸留水抽出のそれよりも低い値となる。n-ブタン酸添加では、1日抽出から56日抽出において、Fig.5の初期値 pH3.4よりも若干低い明度  $L^*$  値である。蒸留水抽出による明度  $L^*$  値よりも低い値は、メタン酸添加による7日抽出

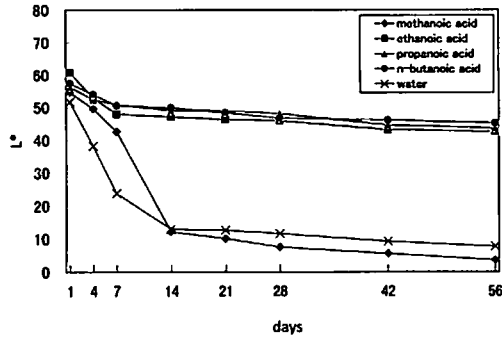


Fig.5 Psychometric lightness ( $L^*$ ) of extracted Cochineal solution in initial pH3.4 by addition of monocarboxylic acids and water only (initial pH5.7) at the time-course (20-30°C, 10g/L)

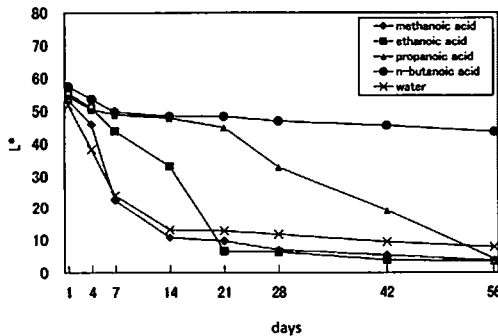


Fig.6 Psychometric lightness ( $L^*$ ) of extracted Cochineal solution in initial pH3.6 by addition of monocarboxylic acids and water only (initial pH5.7) at the time-course (20-30°C, 10g/L)

から56日抽出での明度  $L^*$  値、エタン酸添加による21日抽出から56日抽出での明度  $L^*$  値、プロパン酸添加による56日抽出の明度  $L^*$  値であり、明度  $L^*$  値のみにおいて添加効果が認められる。Fig.7の初期値 pH3.8での明度  $L^*$  値は、エタン酸添加では、Fig.6の初期値 pH3.6の場合よりもさらに急速に21日抽出まで大きく低下し、その後、56日抽出までほぼ平行な値を示す。プロパン酸添加での明度  $L^*$  値は、1日抽出から28日抽出まで直線的に急速に低下して蒸留水抽出のそれより低い値となり、その後、ゆるやかに56日抽出まで低下する。n-ブタン酸添加での明度  $L^*$  値は、1日抽出から21日抽出まで直線的に低下して蒸留水抽出のそれよりも低い値となり、その後、ゆるやかに56日抽出まで低下する。一方、メタン酸添加による明度  $L^*$  値は、1日抽出を除いて、4日抽出から56日抽出まで蒸留水抽出よりも大きく低下した値を示す。明度  $L^*$  値のみにおいて、蒸留水抽出の明度  $L^*$  値よりも低い値となるモノカルボン酸は、メタン酸添加による4日抽出から56日抽出、エタン酸添加による21日抽出から56日抽出、プロパン酸添加による28日抽出から56日抽出、n-ブタン酸添加による21日抽出から56日抽出の場合であり、明度  $L^*$  値のみにおいて添加効果が認められる。Fig.8の初期値 pH4.0での明度  $L^*$  値

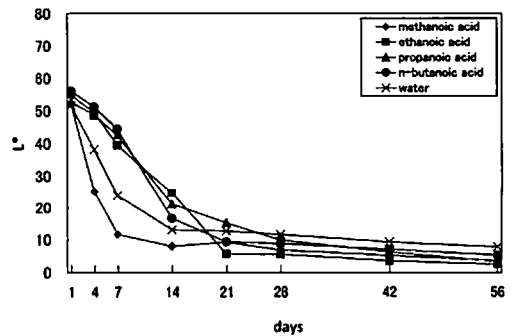


Fig.7 Psychometric lightness ( $L^*$ ) of extracted Cochineal solution in initial pH3.8 by addition of monocarboxylic acids and water only (initial pH5.7) at the time-course (20-30°C, 10g/L)

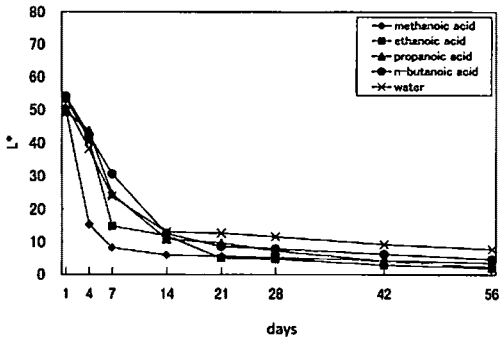


Fig.8 Psychometric lightness ( $L^*$ ) of extracted Cochineal solution in initial pH4.0 by addition of monocarboxylic acids and water only (initial pH5.7) at the time-course (20–30°C, 10g/L)

は、エタン酸添加では、1日抽出と4日抽出を除いた7日抽出から56日抽出まで、蒸留水抽出のそれよりも低い値であり、プロパン酸添加では、1日抽出から7日抽出を除いた14日抽出から56日抽出まで、蒸留水抽出の明度 $L^*$ 値よりも低い値であり、n-ブタン酸添加では、1日抽出から14日抽出を除いて21日抽出から56日抽出まで、蒸留水抽出の明度 $L^*$ 値よりも低い値となる。メタン酸添加では、1日抽出から56日抽出のすべてにおいて蒸留水抽出の明度 $L^*$ 値より低い値である。即ち、いずれのモノカルボン酸添加も明度 $L^*$ 値のみでみると、それぞれ抽出日数は異なるが添加効果が認められる。

## 2. 酸性領域初期設定のコチニール色素抽出液のクロマトイクネス指数<sup>8) 9) 10)</sup> ( $a^*$ , $b^*$ )

コチニール抽出液のクロマトイクネス指数 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) を Table 1 に示す。比較のための蒸留水のみによるコチニール抽出液のクロマトイクネス指数 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) も Table 1 に示す。水のみによるコチニール抽出液の測色色度結果は、1日抽出の場合が、 $a^*$ ,  $b^*$  値共に比較的高い値であり、赤色味及び黄色味の多い色相であるが、次第に日数の経過において  $a^*$ ,  $b^*$  値共にゆるやかに減少し、14日抽出以降は急速に低下して鮮明な色味の少ない濃暗色になることが認めら

れる。

メタン酸添加によるコチニール抽出液の測色色度について、1日抽出における  $a^*$  値は、初期値 pH2.0 から次第に高い値となり、初期値 pH4.0 で最大となる。一方、 $b^*$  値は初期値 pH2.8 で最大となり、初期値 pH4.0 まで少し低下し、概して黄色味の多い赤色である。4日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH2.8 で最大を示し、初期値 pH3.0 から pH3.6 まではゆるやかに低下するが、初期値 pH3.8 から pH4.0 では急速に低下して赤色味が減少する。一方、 $b^*$  値は初期値 pH2.6 で最大となり、初期値 pH3.8 から pH4.0 で急速に低下して黄色味も減少する。7日抽出から56日抽出にわたっての  $a^*$  値は、初期値 pH2.8 で最大を示し、7日抽出では、初期値 pH3.0 から pH3.4 まではゆるやかに低下するが、初期値 pH3.6 から pH4.0 では急速に低下する。そして、14日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH3.0 と pH3.2 では、ゆるやかに低下するが、初期値 pH3.4 から pH4.0 までは急速に低下する。一方、 $b^*$  値は、7日抽出から56日抽出まで初期値 pH2.6 において最大値を示し、その後、7日抽出までは初期値 pH2.8 から pH3.4 までゆるやかに減少し、14日抽出では、初期値 pH3.4、21日抽出では初期値 pH3.0 までゆるやかに減少し、28日抽出から56日抽出での  $b^*$  値はゆるやかな減少は見られず、初期値 pH3.0 から非常に低い値となり、黄色味は消える。蒸留水抽出の色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) とメタン酸添加の場合とを比較すると、1日抽出での  $a^*$  値は初期値 pH2.6 から pH4.0 において蒸留水抽出よりも大きく、 $b^*$  値は初期値 pH2.0 から pH4.0 にわたって蒸留水抽出よりも高い値を示す。4日抽出での  $a^*$  値は初期値 pH2.4 から pH3.6、 $b^*$  値は初期値 pH2.0 から pH3.6、7日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH2.0 から pH3.6、 $b^*$  値は初期値 pH2.0 から pH3.4、14日抽出での  $a^*$ ,  $b^*$  値は、初期値 pH2.0 から pH3.2、21日抽出での  $a^*$ ,  $b^*$  値は、初期値 pH2.0 から pH3.0、28日抽出から56日抽出での  $a^*$ ,  $b^*$  値は、

Table 1 Psychometric chroma coordinates (a\*,b\*) of extracted Cochineal solution in initial each pH by addition of monocarboxylic acids at time-course (20-30℃, 10g/L)

Additives	pH	1day		4days		7days		14days		21days		28days		42days		56days	
		a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*
water	5.7	61.82	81.09	61.35	70.81	45.29	54.54	39.33	48.52	35.70	43.91	35.08	42.14	30.90	34.33	21.37	22.61
methanoic acid	2.0	58.51	99.90	58.87	95.63	59.22	90.00	59.32	89.14	59.42	88.48	59.52	87.69	60.98	88.31	61.50	89.72
	2.2	59.75	100.27	60.11	97.71	60.47	95.74	61.54	94.31	61.60	94.13	61.67	93.86	61.74	93.59	62.04	94.99
	2.4	61.28	105.19	62.34	100.96	62.39	100.58	62.43	99.17	62.47	98.50	62.49	97.58	62.50	96.65	62.58	97.37
	2.6	62.72	107.51	63.22	102.27	63.35	102.06	63.43	101.86	63.51	100.47	63.60	99.74	63.68	98.95	63.77	98.57
	2.8	62.94	108.09	63.50	100.61	64.34	98.30	64.46	98.04	64.58	98.13	64.70	97.99	64.83	97.52	64.96	94.53
	3.0	63.16	101.28	63.78	97.25	64.21	94.77	59.25	77.61	54.29	73.87	25.46	25.98	17.70	19.65	15.27	18.92
	3.2	63.38	100.24	63.28	92.21	61.55	84.13	50.98	58.06	34.24	40.50	24.63	25.25	18.44	18.62	15.68	18.90
	3.4	63.42	98.71	62.78	90.14	60.63	81.21	30.86	31.28	27.18	26.20	23.80	24.54	19.18	22.94	16.09	18.88
	3.6	63.46	97.42	62.28	83.58	45.63	48.46	28.47	27.47	26.11	36.12	22.97	23.82	19.92	23.22	16.50	17.82
	3.8	63.50	95.96	47.74	52.53	32.77	33.27	25.56	25.14	25.45	24.77	22.14	23.53	20.66	23.73	16.91	17.76
4.0	63.54	91.83	37.59	36.53	28.18	28.45	22.70	24.44	21.79	23.08	21.32	23.04	21.42	23.24	17.33	17.00	
ethanoic acid	2.0	61.52	95.91	62.17	88.55	62.82	81.19	62.84	80.24	62.85	79.19	62.97	79.00	62.81	78.64	61.61	76.62
	2.2	61.65	99.78	62.25	99.50	62.84	93.40	62.85	91.32	63.15	90.94	63.42	89.81	63.38	88.85	62.64	88.59
	2.4	61.77	103.65	62.32	103.28	62.86	96.51	62.85	95.36	63.45	95.07	63.87	94.43	63.95	93.66	63.64	92.54
	2.6	61.82	104.24	62.35	104.23	62.88	99.62	63.08	99.39	63.75	99.19	64.32	99.04	64.52	98.70	64.35	96.49
	2.8	61.95	108.78	62.42	105.26	62.89	99.99	63.31	99.47	64.05	99.29	64.77	99.11	65.09	98.95	65.23	97.22
	3.0	62.07	107.32	62.49	104.93	62.90	96.61	63.46	96.51	64.36	96.42	65.26	96.41	65.69	96.84	65.90	95.38
	3.2	62.19	107.28	62.69	99.22	63.19	92.59	64.57	92.22	64.63	91.74	65.34	91.23	65.71	91.11	66.86	90.86
	3.4	63.70	107.06	63.93	95.16	64.15	88.36	65.16	87.89	65.41	87.06	65.67	83.53	64.58	79.69	52.84	57.39
	3.6	64.57	99.14	63.37	92.18	62.17	81.99	55.17	65.38	37.55	25.80	26.55	20.80	15.53	18.24	14.61	14.42
	3.8	65.30	98.27	62.42	89.49	59.53	75.54	30.67	35.33	24.76	25.08	22.44	17.84	14.41	17.79	13.50	13.55
4.0	65.63	95.65	62.24	75.85	35.73	34.91	28.34	29.25	21.25	24.75	18.34	17.51	13.30	17.33	12.38	12.69	
propanoic acid	2.0	59.46	77.08	58.85	73.87	56.51	73.20	53.90	67.48	49.29	63.97	47.50	60.29	45.32	59.01	43.22	53.65
	2.2	62.70	88.68	62.35	86.42	62.00	83.17	61.31	80.10	58.03	75.51	57.51	75.22	56.15	71.79	54.56	70.12
	2.4	63.05	98.41	63.03	97.61	63.01	96.81	62.97	94.60	62.15	89.50	62.09	88.78	61.63	87.45	61.02	85.95
	2.6	64.64	100.50	64.41	99.95	64.13	99.63	63.85	98.33	63.56	97.03	62.41	96.34	61.94	94.96	61.48	94.14
	2.8	64.75	102.58	64.73	102.28	64.72	102.08	65.03	101.88	65.34	99.56	65.16	99.38	64.27	97.55	63.47	95.72
	3.0	64.85	104.34	66.61	101.66	68.18	99.53	68.25	98.97	68.31	98.62	68.90	97.79	65.21	92.74	64.96	90.51
	3.2	65.09	103.46	67.89	99.66	68.43	97.71	68.53	96.08	68.62	95.45	68.71	93.89	64.92	89.39	64.24	88.26
	3.4	65.27	100.86	67.99	94.67	68.68	92.08	68.79	89.75	68.27	89.66	68.25	88.13	64.75	82.31	63.61	81.04
	3.6	66.21	98.09	68.02	91.55	68.56	89.51	68.47	87.56	65.78	83.60	53.36	66.38	39.81	39.48	18.12	19.73
	3.8	66.00	95.35	67.95	89.44	63.13	82.65	45.55	44.10	33.72	35.56	25.44	27.31	20.28	21.84	13.17	16.44
4.0	65.78	89.73	65.26	80.45	49.00	78.78	30.75	30.44	25.77	28.32	21.09	23.01	16.95	17.81	11.68	14.15	
n-butanoic acid	2.0	59.56	81.28	59.69	79.45	59.81	77.62	58.67	75.21	57.54	72.80	55.40	70.39	52.82	68.20	50.24	67.17
	2.2	60.02	83.41	60.27	82.21	61.52	79.12	61.07	74.43	57.96	73.74	55.80	72.72	55.32	71.69	53.04	70.66
	2.4	60.74	95.47	62.79	91.09	63.83	89.38	63.47	87.96	60.10	86.54	58.82	84.73	57.82	84.07	55.88	83.65
	2.6	61.45	102.42	64.60	102.09	65.83	101.76	64.87	100.23	62.32	98.15	61.84	95.38	60.36	92.22	58.89	92.07
	2.8	61.77	104.53	65.53	103.12	66.60	102.36	66.25	100.46	65.90	98.55	64.85	96.39	62.82	95.57	61.50	92.14
	3.0	62.40	104.04	65.99	101.38	66.86	98.71	66.85	97.48	66.05	96.51	65.33	94.08	65.32	93.10	64.28	90.94
	3.2	62.74	103.84	66.44	101.13	67.27	98.41	68.58	96.76	68.08	94.35	66.14	91.24	65.65	90.83	64.69	88.38
	3.4	62.84	103.61	66.62	100.91	68.55	91.25	68.61	90.80	68.30	87.70	66.35	84.79	65.99	83.58	65.37	82.54
	3.6	62.93	102.86	67.19	100.70	67.62	90.41	68.11	89.82	68.00	86.92	65.85	84.09	65.30	83.13	64.86	82.01
	3.8	63.21	101.28	67.30	100.49	64.75	82.00	39.20	37.70	27.30	25.87	23.99	25.02	17.86	20.68	16.59	20.68
4.0	63.26	99.70	67.04	98.94	48.48	51.13	32.92	31.37	24.56	24.99	22.99	24.50	15.01	19.56	14.00	19.43	

初期値 pH2.0から pH2.8において蒸留水抽出の色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) よりも高い値であり、赤色味黄色味が十分に存在していることが認められる。メタン酸添加の場合の抽出日数の影響をみると、 $a^*$  値は初期値 pH2.0から pH2.8において、抽出日数の増加と共に上昇し、56日抽出が最大であるが、初期値 pH3.0では、7日抽出で最大となり、その後21日抽出まではゆるやかに低下し、28日抽出から56日抽出まで急速に低下する。 $b^*$  値は初期値 pH2.0から pH2.8において抽出日数の増加と共にゆるやかに下降する。初期値 pH3.0では21日抽出まで、初期値 pH3.2では14日抽出まで、初期値 pH3.4と pH3.6では7日抽出まで、初期値 pH3.8では4日抽出まで、初期値 pH4.0では1日抽出まではゆるやかに低下するが、これら以後の抽出日数では急速に低下して低い値の  $b^*$  値となることが認められる。

エタン酸添加によるコチニール抽出液の測色色度について、1日抽出における  $a^*$  値は、初期値 pH2.0から次第に高い値となり、初期値 pH4.0で最大であり、メタン酸添加の場合よりも少し高い  $a^*$  値である。一方、 $b^*$  値は初期値 pH2.8で最大となり、初期値 pH4.0まで少し低下するが、概して黄色味と赤色味の多い色相である。4日抽出から28日抽出にわたっての  $a^*$  値は、初期値 pH3.4で最大を示し、4日抽出では、初期値 pH4.0まで少し低下するが、メタン酸添加よりも高い値を保持する。7日抽出では初期値 pH3.6と pH3.8まではゆるやかに低下するが、初期値 pH4.0では急激に低下する。14日抽出では初期値 pH3.6はゆるやかな低下であるが初期値 pH3.8と pH4.0では、非常に低い  $a^*$  値となり、21日抽出から56日抽出では、初期値 pH3.6から pH4.0まで極めて低い  $a^*$  値であり、赤色味は少なくなっていると考えられる。一方、 $b^*$  値は4日抽出から56日抽出にわたって、初期値 pH2.8で最大を示し、4日抽出では、初期値 pH3.0から pH4.0までゆるやかに低下する。7日抽出では、初期値 pH3.0から pH3.8までゆるやかに低下し、初期

値 pH4.0では大きく低下する。14日抽出では、初期値 pH3.0から pH3.6までゆるやかに低下し、初期値 pH3.8と pH4.0では大きく低下して低い  $b^*$  値である。21日抽出から56日抽出では、初期値 pH3.0から pH3.4までゆるやかに低下し、初期値 pH3.6から pH4.0まで急速に低下して、 $b^*$  値は極めて低い値となり、黄色味が少ないことが認められる。蒸留水抽出の色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の場合とエタン酸添加の場合を比較すると、1日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH2.8から pH4.0において蒸留水抽出の場合よりも大きく、 $b^*$  値は初期値 pH2.0から pH4.0まで蒸留水抽出の  $b^*$  値よりも大である。4日抽出での  $a^*$ ,  $b^*$  値は共に初期値 pH2.0から pH4.0まで蒸留水抽出の場合よりも大きい値である。7日抽出での  $a^*$ ,  $b^*$  値は共に初期値 pH2.0から pH3.8まで、14日抽出での  $a^*$ ,  $b^*$  値は初期値 pH2.0から pH3.6まで、21日抽出から56日抽出での  $a^*$ ,  $b^*$  値は初期値 pH2.0から pH3.4まで、蒸留水抽出のそれらよりも大きく、赤色味と黄色味の多いことが認められる。エタン酸添加の抽出日数との影響をみると、 $a^*$  値は初期値 pH2.0から pH2.6の場合では抽出日数の増加と共に上昇し、42日抽出で最大値となり、56日抽出では少し低下する。初期値 pH2.8から pH3.2まででは、56日抽出まで上昇し、最大値となる。初期値 pH3.4の場合は、28日抽出で最大となり、56日抽出まで少し減少する。初期値 pH3.6から pH4.0においては、1日抽出がそれぞれの最も高い  $a^*$  値であり、そして、抽出日数が多くなるにつれて徐々に低下する。 $b^*$  値は初期値 pH2.0から pH4.0において1日抽出が最大値であり、初期値 pH2.0から pH3.4までは抽出日数の増大とともにゆるやかに低下するが、初期値 pH3.6では14日抽出まで、初期値 pH3.8では7日抽出まで、初期値 pH4.0では4日抽出までは、ゆるやかな低下であるが、その後の抽出日数において  $b^*$  値は急速に低下し、黄色味のほとんどないことが認められる。

プロパン酸添加によるコチニール抽出液の測

色色度について、1日抽出及び4日抽出における初期値 pH2.0から pH3.6まで次第に高い値となり、初期値 pH3.6で最大であり、初期値 pH3.8と pH4.0では少し低くなるが、概してエタン酸添加のそれよりも高い値である。一方、1日抽出での  $b^*$  値は初期値 pH3.0で、4日抽出での  $b^*$  値は初期値 pH2.8で最大であり、その後初期値 pH4.0まで少し低下するが、概して黄色味と赤色味の多い色相である。7日抽出と14日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH3.4で最大であり、7日抽出ではその後初期値 pH4.0まで、14日抽出では初期値 pH3.8までゆるやかに低下する。21日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH3.2で最大であり、初期値 pH3.4と、初期値 pH3.6では少し低下するが、初期値 pH3.8と pH4.0では著しく低下する。28日抽出から56日抽出までの  $a^*$  値は、初期値 pH3.0で最大となり、28日抽出では初期値 pH3.2から pH3.6までゆるやかに低下し、初期値 pH3.8と pH4.0では急速に低下して著しく低い  $a^*$  値となる。一方、4日抽出から56日抽出での  $b^*$  値は、初期値 pH2.8で最大であり、その後4日抽出と7日抽出では初期値 pH3.0から pH4.0までゆるやかに低下する。14日抽出から28日抽出までの  $b^*$  値は、初期値 pH3.0から pH3.6までゆるやかに低下するが、初期値 pH3.8と pH4.0では急激に低下して極めて低い値となる。42日抽出と56日抽出では、初期値 pH3.0から pH3.4までゆるやかに少し低下するのであるが、初期値 pH3.6から pH4.0まででは急激に低下して著しく低い値となり、黄色味のほとんど失せた色相となる。蒸留水抽出の色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) とプロパン酸添加の場合を比較すると、1日抽出から7日抽出までの  $a^*$ ,  $b^*$  値は、初期値 pH2.2から pH4.0において蒸留水抽出のそれらよりも大きく、4日抽出の  $b^*$  値と7日抽出の  $a^*$ ,  $b^*$  値は初期値 pH2.0から pH4.0において蒸留水抽出よりも大きく、赤色味、黄色味共に蒸留水抽出の場合よりも多いことが認められる。14日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH2.0から pH3.8

まで、14日抽出での  $b^*$  値は、初期値 pH2.0から pH3.6まで、蒸留水抽出のそれらより大きい。21日抽出から42日抽出までの  $a^*$ ,  $b^*$  値は、初期値 pH2.0から pH3.6まで、蒸留水抽出のそれらより大きい。56日抽出での  $a^*$ ,  $b^*$  値は、初期値 pH2.0から pH3.4まで、蒸留水抽出よりも大きく、赤色味と黄色味は蒸留水抽出の場合よりも多いことが認められる。プロパン酸添加の場合の抽出日数との影響をみると、 $a^*$ ,  $b^*$  値は初期 pH2.0から pH2.6の場合は、抽出日数の増加と共に56日抽出までゆるやかに下降する。 $a^*$  値は初期値 pH2.8の場合、21日抽出で最大となり、56日抽出までゆるやかに下降し、初期値 pH3.0と pH3.2の場合は、28日抽出で最大となり、56日抽出までゆるやかに下降する。初期値 pH3.4の場合は14日抽出で、初期値 pH3.6の場合は7日抽出で最大となり、その後、初期値 pH3.4では56日抽出までゆるやかに下降し、初期値 pH3.6では42日抽出までゆるやかに下降し、56日抽出では急速に下降して低い  $a^*$  値となる。初期値 pH3.8の場合は、4日抽出で初期値 pH4.0の場合は、1日抽出で最大となり、7日抽出まではゆるやかに下降し、14日抽出から56日抽出では急速に下降して低い  $a^*$  値となる。一方  $b^*$  値は、初期値 pH2.8から pH4.0の場合、1日抽出で最大となり、初期値 pH2.8から pH3.4まででは、56日抽出までゆるやかに下降するが、初期値 pH3.6では28日抽出まで、初期値 pH3.8と pH4.0では、7日抽出までゆるやかに下降し、初期値 pH3.6では、28日抽出から56日抽出まで初期値 pH3.8と pH4.0では14日抽出から56日抽出まで急速に低下して低い  $b^*$  値であり、初期値 pHの低下及び抽出日数の増大と共に色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) は低下し、赤色味と黄色味が減少することが認められる。

n-ブタン酸添加によるコチニール抽出液の測色色度について、1日抽出の  $a^*$  値は、初期値 pH2.0から pH4.0まで次第に上昇し、初期値 pH4.0で最大となり、4日抽出の  $a^*$  値



は、初期値 pH2.0から pH3.8まで次第に上昇し、初期値 pH3.8で最大となり、初期値 pH4.0では少し低下する。7日抽出から56日抽出までの  $a^*$  値は、初期値 pH2.0から pH3.8まで次第に上昇し、初期値 pH3.4で最大となり、その後、7日抽出では初期値 pH3.6と pH3.8ではゆるやかに低下するが、初期値 pH4.0では大きく低下する。14日抽出から56日抽出では、初期値 pH3.6は少し低下するが、初期値 pH3.8と pH4.0では大きく低下して低い  $a^*$  値である。一方、 $b^*$  値は、1日抽出から56日抽出において、初期値 pH2.0から pH2.8まで次第に上昇し、初期値 pH2.8で最大となり、1日抽出と4日抽出では初期値 pH3.0から pH4.0までゆるやかに下降する。7日抽出では初期値 pH3.0から pH3.8までゆるやかに下降し、初期値 pH4.0では急速に下降する。14日抽出から56日抽出では初期値 pH3.0から pH3.6までゆるやかに下降し、初期値 pH3.8と pH4.0では急速に下降して低い  $b^*$  値であり、赤色味と黄色味は少なくなっていることが認められる。n-ブタン酸添加と蒸留水抽出の場合の色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) を比較すると、1日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH3.0から pH4.0まで蒸留水抽出の  $a^*$  値よりも大であり、4日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH2.4から pH4.0まで蒸留水抽出の  $a^*$  値よりも大きく、7日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH2.0から pH4.0まで蒸留水抽出の  $a^*$  値よりも大である。14日抽出から56日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH2.0から pH3.6まで蒸留水抽出の  $a^*$  値よりも大であり、赤色味が多く存在していると考えられる。一方、 $b^*$  値についてみると、1日抽出と4日抽出では、初期値 pH2.0から pH4.0まで蒸留水抽出の  $b^*$  値よりも大であり、7日抽出では、初期値 pH2.0から pH3.8まで蒸留水抽出の  $b^*$  値よりも大きく、14日抽出から56日抽出での  $b^*$  値は、初期値 pH2.0から pH3.6まで蒸留水抽出の  $b^*$  値よりも大であり、黄色味が多く存在していると考えられる。n-ブタン酸添加の場合の抽出日数との影響をみ

ると、 $a^*$  値は初期値 pH2.0から pH3.0まで1日抽出から7日抽出まで少し上昇し、7日抽出で最大となり、その後、56日抽出までゆるやかに下降する。そして初期値 pH3.2から pH3.6まで1日抽出から14日抽出まで少し上昇し、14日抽出で最大となり、その後、56日抽出までゆるやかに下降し、赤色味が次第に少なくなっていくと考えられる。 $b^*$  値は初期値 pH2.0から pH4.0まで1日抽出が最大であり、その後、7日抽出までゆるやかに下降する。初期値 pH2.0から pH3.6までの  $b^*$  値は、14日抽出から56日抽出までゆるやかに下降するが、初期値 pH3.8と pH4.0の  $b^*$  値は、14日抽出から56日抽出まで急速に下降して低い値であり、黄色味が極めて少ない色相であることが認められる。

### 3. コチニール抽出液の初期 pH 値の経日変化

コチニール色素水溶液は、pH の変化によってその色相が酸性で赤橙色、中性で赤色、アルカリ性で赤紫色に変化することは知られているが<sup>11)</sup>、その詳細についての研究は行われていない。そこで、モノカルボン酸4種において、それぞれの初期値 pH2.0~pH4.0の間を0.2ごとになるように、pH 値を設定したコチニール抽出液の初期 pH 値の経日における pH 変化を pH メーターで測定した結果を Table 2 に示す。比較のために蒸留水のみによる抽出についても Table 2 に示す。1日抽出では、いずれのモノカルボン酸添加によって設定した初期 pH 値よりも数値は高くなり、中性側へと変化することが認められる。また蒸留水抽出のみについてみると、1日抽出で中性側から酸性側へと変化し、その後、7日抽出で大きく中性側に移行し、中性側の高い値となり、このことは、モノカルボン酸添加の場合と異なる。モノカルボン酸添加によるコチニール抽出液の初期値 pH2.0から pH2.2の pH 値変化量及び初期値 pH2.4の1日抽出の pH 値変化量は、メタン酸 < エタン酸 < プロパン酸 < n-ブタン酸の順で、1日抽出から56日抽出にわたっており、モノカ

Table 2 pH of extracted Cochineal solution in initial each pH by addition of monocarboxylic acids at time-course (10g/L)

Additives	pH \ days	pH of extracted Cochineal solution							
		1day	4days	7days	14days	21days	28days	42days	56days
water	5.7	4.50	4.52	4.86	5.75	6.42	7.15	7.44	7.54
methanoic acid	2.0	2.09	2.11	2.11	2.11	2.12	2.13	2.11	2.12
	2.2	2.33	2.34	2.35	2.35	2.35	2.37	2.35	2.35
	2.4	2.62	2.64	2.65	2.66	2.66	2.66	2.65	2.66
	2.6	2.89	2.94	2.95	2.96	2.96	2.97	2.96	2.97
	2.8	3.18	3.24	3.24	3.26	3.26	3.27	3.26	3.67
	3.0	3.44	3.53	3.58	4.18	4.83	6.49	6.91	7.12
	3.2	3.78	3.88	3.96	4.75	5.61	6.58	7.00	7.21
	3.4	4.03	4.10	4.20	5.43	6.13	6.58	7.08	7.36
	3.6	4.21	4.39	5.08	5.93	6.26	6.63	7.13	7.39
	3.8	4.34	4.85	5.38	6.03	6.33	6.56	6.86	7.10
4.0	4.46	5.30	5.43	6.11	6.21	6.54	6.76	7.05	
ethanoic acid	2.0	2.17	2.17	2.18	2.17	2.17	2.19	2.17	2.19
	2.2	2.41	2.42	2.43	2.42	2.42	2.43	2.43	2.44
	2.4	2.62	2.65	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66	2.68
	2.6	2.89	2.93	2.95	2.95	2.95	2.96	2.95	2.97
	2.8	3.16	3.21	3.23	3.23	3.23	3.23	3.23	3.24
	3.0	3.36	3.40	3.41	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42
	3.2	3.66	3.70	3.71	3.72	3.70	3.70	3.69	3.69
	3.4	3.93	3.96	3.95	3.95	3.96	3.93	4.06	4.91
	3.6	4.16	4.19	4.19	4.52	5.85	6.36	7.21	7.44
	3.8	4.28	4.30	4.39	5.69	6.50	6.98	7.60	7.65
4.0	4.46	4.56	5.12	5.88	6.24	6.72	7.38	7.44	
propanoic acid	2.0	2.27	2.27	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.30
	2.2	2.41	2.42	2.43	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44
	2.4	2.66	2.68	2.72	2.72	2.71	2.69	2.71	2.71
	2.6	2.92	2.94	2.96	2.98	2.98	2.97	2.97	2.96
	2.8	3.19	3.24	3.26	3.26	3.26	3.24	3.26	3.25
	3.0	3.43	3.49	3.50	3.51	3.51	3.52	3.51	3.51
	3.2	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73
	3.4	3.94	3.96	3.97	3.97	3.97	3.97	3.96	3.94
	3.6	4.16	4.18	4.19	4.18	4.18	4.18	5.87	6.63
	3.8	4.28	4.32	4.35	5.62	5.99	6.31	6.72	6.94
4.0	4.45	4.51	5.11	5.81	6.22	6.56	6.99	7.18	
n-butanoic acid	2.0	2.29	2.29	2.30	2.33	2.33	2.32	2.33	2.33
	2.2	2.45	2.45	2.47	2.48	2.48	2.48	2.49	2.48
	2.4	2.65	2.66	2.66	2.67	2.67	2.67	2.68	2.65
	2.6	2.90	2.91	2.94	2.94	2.94	2.93	2.94	2.93
	2.8	3.15	3.17	3.20	3.21	3.21	3.20	3.20	3.20
	3.0	3.43	3.45	3.45	3.45	3.45	3.44	3.45	3.44
	3.2	3.72	3.73	3.73	3.73	3.73	3.71	3.71	3.70
	3.4	4.00	4.00	4.00	3.99	3.97	3.96	3.96	3.93
	3.6	4.17	4.17	4.16	4.09	4.06	4.03	4.03	3.95
	3.8	4.33	4.32	4.36	5.65	6.05	6.37	6.73	7.46
4.0	4.41	4.45	4.96	5.78	6.15	6.46	6.83	7.48	

ルボン酸の種類及び抽出日数におけるその変化量は極めて少ないことが認められる。Fig.1の初期値 pH2.0及び Fig.2の初期値 pH2.2の明度 L\* 値は、いずれのモノカルボン酸添加においても高く明るい色度であり、初期値 pH2.0

から pH2.2までが極めて少ない pH 値変化量で酸性領域に属することから pH 値と明度 L\* 値の関係は pH 値が低いと明度 L\* 値は高いという事になると考えられる。初期値 pH2.4の4日抽出から56日抽出の pH 値変化量及び初期

値 pH2.6の1日抽出の pH 値変化量は、メタン酸<エタン酸<n-ブタン酸<プロパン酸の順であり、その変化量も極めて少ない。初期値 pH2.6の4日抽出から56日抽出の pH 値変化量及び初期値 pH2.8の1日抽出から21日抽出の pH 値変化量は n-ブタン酸<エタン酸<メタン酸<プロパン酸の順であり、その変化量も極めて少ない。初期値 pH2.8の28日抽出から56日抽出の pH 値変化量は、n-ブタン酸<エタン酸<プロパン酸<メタン酸の順であり、初期値 pH2.0から pH2.8までの変化量は極めて少なく、安定した酸性側での色相であると考えられる。初期値 pH3.0と pH3.2の1日抽出から56日抽出の pH 値変化量は、エタン酸<n-ブタン酸<プロパン酸<メタン酸の順となり、メタン酸添加による初期値 pH3.0の28日抽出から56日抽出までと初期値 pH3.2の21日抽出から56日抽出までの pH 値変化量は極めて大となり、中性側の pH 値を示すことが認められ、色相は中性の色相に変化していると考えられる。初期値 pH3.4の1日抽出から14日抽出の pH 値変化量は、エタン酸<プロパン酸<n-ブタン酸<メタン酸の順であり、初期値 pH3.4の21日抽出と28日抽出の pH 値変化量は、エタン酸<n-ブタン酸<プロパン酸<メタン酸の順である。初期値 pH3.4の42日抽出と56日抽出の pH 値変化量及び初期値 pH3.6の1日抽出の pH 値の変化量は、エタン酸<プロパン酸<n-ブタン酸<メタン酸の順であり、メタン酸添加による初期値 pH3.4の14日抽出から56日抽出までの pH 値変化量は極めて大となり、中性側の pH 値を示すので色相は中性の色相に変化していると考えられる。Fig.3の初期値 pH3.0, Fig.4の初期値 pH3.2, Fig.5の初期値 pH3.4の明度  $L^*$  値は、メタン酸を除く、モノカルボン酸添加では高い値で明るい色度であるが、メタン酸添加の場合では Fig.3の明度  $L^*$  値が28日抽出から、Fig.4の明度  $L^*$  値は21日抽出から、Fig.5の明度  $L^*$  値は14日抽出から56日抽出まで大きく低下し、pH 値変化量の中性側への大きな変化は、明度

$L^*$  値の大きな低下と一致することが認められる。初期値 pH3.6の4日抽出から28日抽出の pH 値変化量は、n-ブタン酸<プロパン酸<エタン酸<メタン酸の順であり、初期値 pH3.6の42日抽出と56日抽出の pH 値変化量は、n-ブタン酸<プロパン酸<メタン酸<エタン酸の順であり、メタン酸添加による初期値 pH3.6の7日抽出から56日抽出までとエタン酸添加による21日抽出から56日抽出までとプロパン酸添加による42日抽出から56日抽出までの pH 値変化量は極めて大であり、中性側の pH 値を示しており、色相は中性の時の色相に変化していると考えられる。Fig.6の初期値 pH3.6の明度  $L^*$  値は n-ブタン酸添加のみ高く明るい色度であるが、メタン酸添加の場合では7日抽出からエタン酸添加では21日抽出から、プロパン酸添加では42日抽出から、56日抽出まで大きく低下し、pH 値変化量の中性側への大きな変化と一致することが認められる。初期値 pH3.8の1日抽出と4日抽出の pH 値変化量はエタン酸<プロパン酸<n-ブタン酸<メタン酸の順であり、初期値 pH3.8の7日抽出と14日抽出の pH 値変化量は、プロパン酸<n-ブタン酸<エタン酸<メタン酸の順である。初期値 pH3.8の21日抽出から42日抽出までの pH 値変化量は、プロパン酸<n-ブタン酸<メタン酸<エタン酸の順であり、初期値 pH3.8の56日抽出の pH 値変化量は、プロパン酸<メタン酸<n-ブタン酸<エタン酸の順である。メタン酸添加による初期値 pH3.8の4日抽出から56日抽出までとエタン酸、プロパン酸、n-ブタン酸添加による14日抽出から56日抽出までの pH 値変化量は極めて大であり、中性側の pH 値を示しているので色相は中性時の色相になっていると考えられる。Fig.7の初期値 pH3.8の明度  $L^*$  値は、いずれのモノカルボン酸も低下傾向を示し、メタン酸添加の場合では、4日抽出から、エタン酸、プロパン酸、n-ブタン酸では14日抽出から56日抽出まで大きく低下し、pH 値変化量の中性側への大きな変化と明度  $L^*$  値の大

きな低下と一致することが認められる。初期値 pH4.0の1日抽出から14日抽出までの pH 値変化量は n-ブタン酸<プロパン酸<エタン酸<メタン酸の順であり、初期値 pH4.0の21日抽出と28日抽出の pH 値変化量は、n-ブタン酸<メタン酸<プロパン酸<エタン酸の順である。初期値 pH4.0の42日抽出と56日抽出の pH 値変化量は、メタン酸<プロパン酸<n-ブタン酸<エタン酸の順であり、メタン酸添加による初期値 pH4.0の4日抽出から56日抽出までとエタン酸、プロパン酸、n-ブタン酸添加による7日抽出から56日抽出までの pH 値の変化量は極めて大であり、中性側の pH 値を示しているため、色相は中性時の色相になっていると考えられる。Fig.8の初期値 pH4.0の明度  $L^*$  値は、いずれのモノカルボン酸も低下傾向が強くあらわれ、メタン酸添加の場合では、4日抽出から、エタン酸、プロパン酸、n-ブタン酸添加では7日抽出から56日抽出まで大きく低下し、pH 値変化量の中性側への大きな変化と明度  $L^*$  値の大きな低下は一致することが認められる。

## V. 総括

モノカルボン酸としてメタン酸、エタン酸、プロパン酸、n-ブタン酸を用いてコチニール抽出用溶液の初期 pH 値を詳細に設定し、モノカルボン酸添加がコチニール抽出液の色相に及ぼす影響を測色による色度 ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) とコチニール抽出液の pH 値変化から求め、モノカルボン酸の種類と抽出日数において検討し、次の結果を得た。

1. 蒸留水のみでの  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  値は1日抽出で最も高く、抽出日数が長くなるにつれて次第に低下し、色相は赤橙色から暗赤色へと変化する。 $L^*$  値は4日抽出で約30%減少し、7日抽出で約55%減少して明度は急速に低下し、56日抽出では1日抽出の約15%の明度となる。 $a^*$  値は4日抽出での低下は少しであるが、7日抽出では約25%減少し、56日抽出では1日抽出の約35%の値となる。 $b^*$  値は4日抽出

で約13%減少し、7日抽出では約33%も56日抽出では1日抽出の約28%の値となる。

メタン酸添加による初期値 pH2.0から pH2.8の設定における  $L^*$  値では、56日抽出まで約13%~30%の減少であり、蒸留水抽出よりも明度変化の少ないことが認められる。そして、初期値 pH3.0から pH3.4における  $L^*$  値では、7日抽出で約12%~22%の減少であり、初期値 pH3.6から pH4.0の設定における  $L^*$  値は、4日抽出で約14%~70%減少し、初期値 pH4.0設定の56日抽出での  $L^*$  値は1日抽出の約7%の値となり、明度変化は蒸留水抽出よりも大であることが認められる。メタン酸添加による初期値 pH2.0から pH2.8の設定における  $a^*$  値では56日抽出まで約2%~5%の増加であり、 $b^*$  値では56日抽出まで5%~13%の減少であり、蒸留水抽出よりも  $a^*$ ,  $b^*$  値共に大きく増加することが認められる。そして、初期値 pH3.0と pH3.2の設定における  $a^*$  値では21日抽出まで約14%~46%の減少であり、 $b^*$  値では21日抽出まで約27%~60%の減少である。初期値 pH3.4から pH3.6の設定における  $a^*$  値では、7日抽出で約4%~28%の減少であり、 $b^*$  値では7日抽出まで約18%~24%の減少である。初期値 pH3.8から pH4.0の設定における  $a^*$  値は、4日抽出で約25%~40%の減少であり、 $b^*$  値は4日抽出で約45%~60%の減少である。初期値 pH3.0から pH4.0における56日抽出での  $a^*$  値は1日抽出の約27%の値となり、 $b^*$  値は56日抽出で1日抽出の約19%の値であり、蒸留水抽出よりも  $a^*$ ,  $b^*$  値共に大きく減少することが認められる。

2. エタン酸添加による初期値 pH2.0から pH3.4の設定における  $L^*$  値では、56日抽出まで約8%~30%の減少であり、蒸留水抽出及びメタン酸添加の場合よりも明度変化の少ないことが認められる。そして、初期値 pH3.6から pH4.0の設定における  $L^*$  値は、4日抽出で約8%~13%の減少であり、56日

抽出では、1日抽出の約4%の値となり、この初期値 pH3.6から pH4.0での明度変化は蒸留水抽出及びメタン酸添加よりも大であることが認められる。エタン酸添加による初期値 pH2.0から pH3.2の設定における  $a^*$  値では、56日抽出まで約1%~8%の増加であり、 $b^*$  値では56日抽出まで約11%~20%の減少であり、蒸留水抽出よりも  $a^*$ 、 $b^*$  値共に大きく増加することが認められる。そして、初期値 pH3.4の設定における  $a^*$  値では、42日抽出まで約1%の増加であり、 $b^*$  値は42日抽出まで約26%の減少である。初期値 pH3.6と pH3.8の設定における  $a^*$  値は7日抽出まで約4%~9%の減少であり、 $b^*$  値は7日抽出まで約17%~23%の減少である。初期値 pH4.0の設定における  $a^*$  値は4日抽出まで約5%の減少であり、 $b^*$  値は4日抽出まで約21%の減少であり、初期値 pH3.4から pH4.0における56日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH3.4では1日抽出の約83%であるが、初期値 pH3.6から pH4.0では1日抽出の約19%の値となり、 $b^*$  値は56日抽出で初期値 pH3.4では1日抽出の約54%であるが、初期値 pH3.6から pH4.0では1日抽出の約13%の値であり、蒸留水抽出よりも  $a^*$ 、 $b^*$  値共に大きく減少し、メタン酸添加よりも少し低下することが認められる。

3. プロパン酸添加による初期値 pH2.0から pH3.4の設定における  $L^*$  値では、56日抽出まで約6%~38%の減少であり、蒸留水抽出及びメタン酸添加の場合よりも明度変化の少ないことが認められる。そして初期値 pH3.6から pH4.0の設定における  $L^*$  値は、4日抽出で約7%~12%の減少であり、56日抽出では、1日抽出の約5%の値となり、この初期値 pH3.6から pH4.0での明度変化は蒸留水及びメタン酸添加よりも大であることが認められる。プロパン酸添加による初期値 pH2.0から pH3.4の設定における  $a^*$  値では、初期値 pH2.0から pH2.6までは抽出日数の

増加につれて低下するが初期値 pH2.8から pH3.4では21日抽出から28日抽出に最大値を生じる。56日抽出での  $a^*$  値は約1%~17%の減少であり、初期値 pH2.0から pH3.4の設定における  $b^*$  値では、1日抽出が最大値であり、56日抽出で約6%~30%の減少である。プロパン酸添加による初期値 pH3.6設定における  $a^*$ 、 $b^*$  値は、28日抽出でそれぞれ約19%、32%の減少である。プロパン酸添加による初期値 pH3.8から pH4.0の設定における  $a^*$  値は、7日抽出で約4%~26%の減少であり、 $b^*$  値は約12%から13%の減少である。初期値 pH3.6から pH4.0における56日抽出での  $a^*$  値は1日抽出の約18%の値となり、 $b^*$  値は56日抽出で1日抽出の約16%の値であり、蒸留水抽出よりも  $a^*$ 、 $b^*$  値共に大きく減少し、メタン酸添加よりも少し減少することが認められる。

4. n-ブタン酸添加による初期値 pH2.0から pH3.6における  $L^*$  値では、56日抽出まで約10%~24%の減少であり、蒸留水抽出及びメタン酸、エタン酸、プロパン酸添加の  $L^*$  値よりも明度変化の少ないことが認められる。そして、初期値 pH3.8から pH4.0の設定における  $L^*$  値は、4日抽出で約10%~22%の減少であり、56日抽出での  $L^*$  値は1日抽出の約9%の値となり、明度変化は、蒸留水抽出よりも大であることが認められる。n-ブタン酸添加による初期値 pH2.0から pH4.0の設定における  $a^*$  値では、初期値 pH2.0から pH3.0までは抽出日数の増加につれて上昇し、7日抽出で最大値を生じ、初期値 pH3.2から pH3.6までは、14日抽出で最大値を生じ、初期値 pH3.8と pH4.0での最大値は4日抽出であり、56日抽出までゆるやかに低下する。56日抽出での  $a^*$  値は、初期値 pH2.0から pH2.8までは約1%~16%の減少であり、初期値 pH3.0から pH3.6までは、約3%~4%の増加である。一方、初期値 pH2.0から pH4.0の設定における  $b^*$  値では、

1日抽出が最大値であり、徐々に低下するが、初期値 pH2.0から pH3.6の設定における  $b^*$  値は、56日抽出で約10%~20%の減少であり、蒸留水抽出よりも  $a^*$ 、 $b^*$  値共に大きく増加することが認められる。そして、初期値 pH3.8と pH4.0の設定における  $a^*$  値は、7日抽出での初期値 pH3.8では約2%増加し、初期値 pH4.0では約23%減少する。56日抽出で1日抽出の約22%~26%の値となり、 $b^*$  値は4日抽出で約1%減少し、56日抽出で1日抽出の約19%~20%の値であり、蒸留水抽出よりも  $a^*$ 、 $b^*$  値共に大きく減少することが認められる。

5. コチニール抽出液の pH 値変化は、1日抽出ではいずれのモノカルボン酸添加においても設定した pH 値よりも数値は高くなり、中性側へと変化することが認められる。抽出日数の増加により pH 値は高くなり、中性側へと変化することが認められるが、初期 pH 値とモノカルボン酸の種類によって異なる。初期値 pH2.0から pH2.2での明度  $L^*$  値はいずれのモノカルボン酸添加においても明るい色度で、pH 値変化は酸性領域に属することから、pH 値が低いと明度  $L^*$  値は高い関係にあると考えられる。モノカルボン酸添加による初期値 pH2.0から pH2.8での pH 値変化量は極めて少なく、酸性側での色相であると考えられる。初期値 pH3.0から pH4.0での pH 値変化量は、抽出日数とモノカルボン酸の種類によって異なり、初期値 pH3.0から pH3.4の明度  $L^*$  値は、メタン酸を除くモノカルボン酸添加では高い値で明るい色度であるが、メタン酸添加では、明度  $L^*$  値は大きく低下し、そして、pH 値変化量が中性側へと大きく変化して明度  $L^*$  値の大きな低下と pH 値の中性側への大きな変化は一致することが認められる。また、初期値 pH3.6の明度  $L^*$  値は、*n*-ブタン酸添加のみ明るい明度であるが、メタン酸添加では7日抽出から、エタン酸添加では21日抽出から、プロパン酸添加では42

日から56日抽出まで大きく低下し、pH 値の変化量の中性側への大きな変化と一致することが認められる。そして、初期値 pH3.8と pH4.0の明度  $L^*$  値は、いずれのモノカルボン酸も低下傾向を示し、メタン酸添加では4日抽出から、その他のモノカルボン酸添加では初期値 pH3.8では14日抽出から、初期値 pH4.0では7日抽出から56日抽出まで大きく低下し、pH 値変化量の中性側への大きな変化と一致することが認められる。

### 参考文献

- 1) 谷村顕雄他編：天然染料ハンドブック，光琳，p394 (1979)
- 2) 吉岡幸雄編著：鑑紡コレクション4，外国の染織，毎日新聞社，p174, p186 (1988)
- 3) 樫野悦子・櫻木良枝・高野嘉子・蓮見幸子：共立女子短期大学生生活科学科紀要，35，151-155 (1992)
- 4) 樫野悦子：共立女子短期大学生生活科学科紀要，38，21-27 (1995)
- 5) 樫野悦子：共立女子短期大学生生活科学科紀要，39，103-110 (1996)
- 6) 樫野悦子・神戸京子：共立女子短期大学生生活科学科紀要，40，21-27 (1997)
- 7) 樫野悦子・神戸京子・今泉麗：共立女子短期大学生生活科学科紀要，44，1-8 (2001)
- 8) 加藤雪枝・寺田純子・中川早苗他著：生活の色彩学，朝倉書店，p60，(1995)
- 9) 川上元郎：新版色の常識，日本規格協会，p154 (1990)
- 10) 日本色彩学会編：新編色彩科学ハンドブック，p1300 (1992)
- 11) 清水孝重・中村幹雄：解説・食用天然色素，光琳，p160 (1993)