

天然染料の染色性に関する研究 (第26報)

— 塩基添加による動物染料コチニール抽出液の分光的研究 —

檜野悦子・上田みずほ

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

— Studies on the Extracted Solution of Animal Dye Cochineal by Addition of Various Bases from Spectroscopic Procedure —

Etsuko KASHINO and Mizuho UEDA

Cochineal Colorants is an animal dye of insect, it is safe to use in life. As a fundamental study on the rational dyeing fibers by Cochineal dye, in initial each pH by addition of various bases when Cochineal colorants were extracted from Coccusacti of dried insect with a state of standing at 20-30℃ were investigated by means of the absorbance ($-\log T$) and maximum absorption wave length (nm). Four basic additives agents of ammonia, potassium hydroxide, sodium carbonate and sodium hydroxide were used. The initial pH were prepared for from pH8.0 to pH12.0 by these additives agents, but the initial pH by sodium carbonate were prepared for from pH8.0 to pH11.0.

The absorbance of Cochineal extraction in initial pH8.0~12.0 by addition of four bases for 1~7days were low, but it in initial pH8.0~9.0 by addition of four bases for 14~84days were high. The extracted solution of Cochineal in initial pH8.0~10.0 by addition of four bases for 4~7days had the addition effect, because the addition by four bases were higher absorbance than those by water only. The maximum absorption wave length of visible spectrum of Cochineal extraction in initial pH8.0~11.0 by three bases excepting sodium hydroxide for 14days were shifted to longer wave length. And, the initial pH by four bases changed acidic~neutral, the neutral pH agreed with that shifted to longer wave length of the maximum absorption wave length.

I. 緒 言

天然染料の中で、赤色系の色素を有する動物染料は極めて少なく、コチニールは、その数少ない動物染料の一つである。コチニール色素は、カイガラ虫科エンジ虫 (Coccusacti L) コクスカクチの虫体に存在している。この虫は日本では飼育できないので、中南米等から輸入している。中南米の砂漠地帯に生育するサボテン科

のベニコイチジク (Nopalea coccinellifera) 等に寄生して生息しており、現在では放養飼育されて乾燥虫体の形で輸出されている¹⁾。

コチニールについての研究は、日本ではコクスカクチが生息できなかったために、あまり行われていなかったが、乾燥虫体の輸入品が入手できるようになって、コチニールを使用する頻度は多くなってきている。しかし天然物の収穫量には限度があるため、できるだけそれを有効

に利用する必要がある。これまで著者らは、コチニール染色を合理的に行うことを目的として、コチニール抽出に関して添加剤の種類及びその効果、抽出時の初期 pH の条件、抽出時の加温条件、酸添加による抽出後の長期保存、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²⁻⁷⁾。天然物であるコチニールは、放養飼育及び採取量に厳しい限度があるため、有効にコチニール色素を獲得することが必要であると考えられる。

本研究では、既報⁸⁾の経日的な測色による色彩学的手法の結果を踏まえて、コチニール抽出時における各種塩基添加量(初期 pH 値)による変化を分光的に測定し、初期 pH 値の変化の状況と合せて詳細に検討を行った。

II. 実験材料

コチニール色素抽出用のコクスカケチとして、コチニール乾燥虫体(田中直染料店より購入)を用いた。添加剤としての塩基には、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、アンモニア(NH_3)の試薬特級を溶解及び希釈して使用した。

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溶液の初期 pH 値の設定は、それぞれの添加剤を添加して、初期値 pH8.0, pH9.0, pH10.0, pH11.0, pH12.0(炭酸ナトリウムは pH11.0まで)の5段階の中性近傍からアルカリ性までについて、pH メーターを用いて pH 調整を行った。この抽出液50ml を容量100ml の共栓付三角フラスコに入れ、デシケーター中に保管したコチニール乾燥虫体を精秤して虫体と抽出用溶液の割合を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

的生活時間の蛍光灯の下で静置状態において1日~84日間抽出した。

なお比較のために、無添加の場合(蒸留水のみ)の抽出についてもコチニール抽出を行った。実験の繰り返し回数は3~6回である。

2. コチニール色素抽出液の吸光度測定

分光光度計を用いて抽出日数ごとに、50倍希釈したコチニール抽出液の可視部最大吸収波長 λ_{max} (nm) と吸光度を測定した。

3. コチニール色素抽出用溶液及び抽出後の pH 測定

コチニール色素抽出溶液及び抽出後の溶液の pH は、pH メーター(日立ーホリバ M-5)を用いて25℃で測定した。

IV. 実験結果及び考察

1. コチニール抽出液の吸光度に及ぼす塩基添加による初期 pH 値の影響

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニアを用いて、それぞれの塩基について pH8.0~pH12.0(炭酸ナトリウムは pH11.0まで)の5種類の初期 pH 値を設定した。この5種類のコチニール抽出溶液50ml をそれぞれ共栓付三角フラスコに入れ、コチニール乾燥虫を精秤して濃度一定(10g/L)となるように加え、室温(20~30℃)の日常的な蛍光灯下で静置状態において、1, 4, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 84日間抽出したときのコチニール抽出液の吸光度を50倍に希釈して490nm で測定した。Fig.1~6は、抽出日数1, 7, 14, 28, 56, 84日間抽出したときの各種塩基の添加による初期 pH 値と吸光度の関係を示している。Fig.1は各種塩基による初期値 pH8.0~pH12.0における1日抽出後のコチニール抽出液の吸光度を示し、水酸化ナトリウム添加を除くいずれの塩基添加の場合においても、初期値 pH8.0~pH12.0へと初期 pH 値がアルカリ側へと上昇するにつれて吸光度は

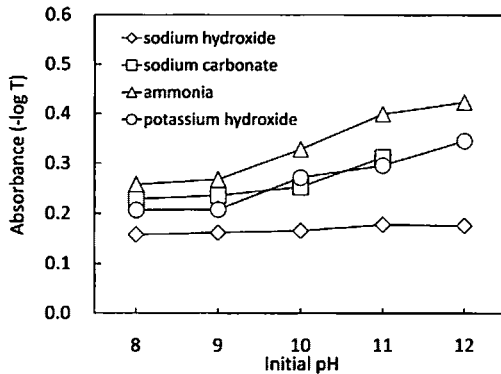


Fig. 1 Effect of initial each pH (8.0~12.0) on extract of Cochineal by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive after 1 day (20~30°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

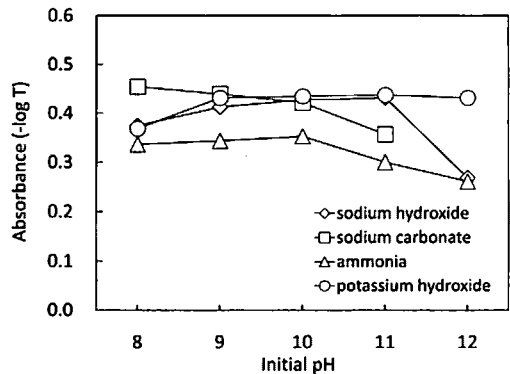


Fig. 2 Effect of initial each pH (8.0~12.0) on extract of Cochineal by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive after 7 days (20~30°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

高くなり、コチニール抽出液の濃度が高くなる。そして、塩基の種類ではアンモニア添加による初期値 pH12.0が比較的高い吸光度である。Fig. 2は、Fig. 1と同様に 7 日抽出後のコチニール抽出液の吸光度測定結果である。Fig. 1の 1 日抽出と比較すると、アンモニア添加による初期値 pH11.0及び pH12.0を除いて、各塩基添加の初期値 pH8.0~pH12.0（炭酸ナトリウムは pH11.0まで）のすべてにわたって吸光度は上昇している。塩基の種類別にみると、7 日抽出までは、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0の吸光度が最大であり、アルカリ側へ初期 pH 値が大きくなると次第に吸光度は低下を示すが、1 日抽出よりも吸光度は上昇している。水酸化ナトリウム添加では、Fig. 1の 1 日抽出において初期 pH 値の影響を受けずにほぼ平行で最低の吸光度であったが、Fig. 2の 7 日抽出では、初期 pH 値の上昇につれて吸光度は高くなり、初期値 pH11.0を最大として pH12.0では著しく低い吸光度となる。水酸化カリウム添加の場合は、7 日抽出では、初期値 pH8.0は少し低い吸光度であるが、初期値 pH9.0~pH12.0において高い吸光度を示す。一方、アンモニア添加の場合は、Fig. 1の 1 日抽出の場合と異なり、7 日抽出において、初期

値 pH8.0~pH10.0での吸光度は少し上昇するが、初期値 pH11.0と pH12.0での吸光度は著しく低下していることが認められる。Fig. 3は、同様に 14 日経過後のコチニール抽出液の吸光度測定結果である。Fig. 2と同様にアンモニア添加による初期値 pH11.0及び pH12.0を除いて、各塩基添加の初期値 pH8.0~pH12.0（炭酸ナトリウムは pH11.0まで）のすべてにわたって吸光度は上昇し、コチニール色素が多く抽出されていることが認められる。14 日抽出において最高の吸光度を示したのは、水酸化ナトリウム添加による初期値 pH11.0であり、初期値 pH8.0~pH11.0へと初期 pH 値が高いほど大きな吸光度を示すが、初期値 pH12.0では 7 日抽出から吸光度の低下が生じており、14 日抽出においても低い吸光度でありながら、7 日抽出よりは吸光度は少し上昇している。次に大きな吸光度を示したのは、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH10.0であり、初期値 pH11.0での吸光度は低いが、7 日抽出よりは少し上昇した吸光度である。水酸化カリウム添加では、14 日抽出において初期 pH 値が高くなってアルカリ側へと移行するにつれて、ゆるやかに吸光度は低下を示すが、7 日抽出よりもいずれの初期 pH 値においてもきわめて高い吸光度である。一方、

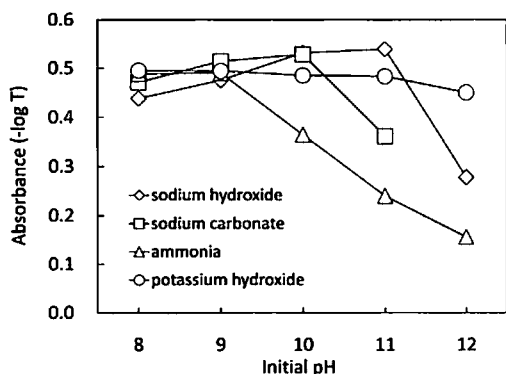


Fig. 3 Effect of initial each pH (8.0~12.0) on extract of Cochineal by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive after 14days (20~30℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

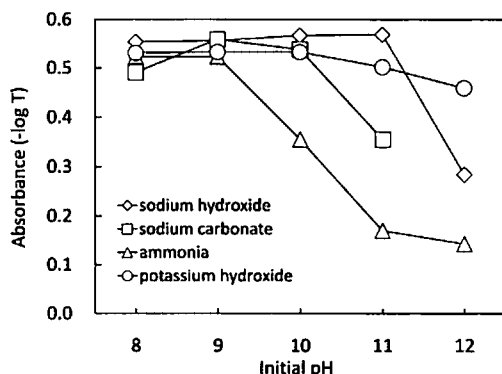


Fig. 4 Effect of initial each pH (8.0~12.0) on extract of Cochineal by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive after 28days (20~30℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

アンモニア添加では、初期値 pH8.0~pH9.0において高い吸光度であり、他の炭酸ナトリウムや水酸化カリウムと同等の高い吸光度であるが、初期値 pH10.0~pH12.0では大きく低下し、低い吸光度となる。7日抽出よりも初期値 pH10.0では少し吸光度は高くなるものの、初期値 pH11.0~pH12.0では著しく低い吸光度となることが認められる。Fig. 4は、同様に28日抽出後のコチニール抽出液の吸光度測定結果である。Fig. 3よりも吸光度の上昇が認められたのは、水酸化カリウム添加の設定したすべての初期 pH 値においてであり、水酸化ナトリウム添加では初期値 pH12.0を除く他の初期 pH 値においてである。そして、炭酸ナトリウム添加では、初期値 pH8.0~pH9.0においてである。アンモニア添加では、設定したすべての初期 pH 値において吸光度の上昇は認められない。Fig. 4は、Fig. 3とほぼ同様なグラフの形ではあるが、初期値 pH8.0~pH10.0における吸光度は、Fig. 3と Fig. 4で微妙に異なっている。即ち、初期値 pH8.0での吸光度は Fig. 3では水酸化カリウム添加>アンモニア添加>炭酸ナトリウム添加>水酸化ナトリウム添加であるのに対し、Fig. 4では水酸化ナトリウム添加>水酸化カリウム添加>アンモニア添加>炭酸ナトリ

ウム添加である。また、初期値 pH9.0での吸光度は、Fig. 3では、炭酸ナトリウム添加>水酸化カリウム添加>アンモニア添加>水酸化ナトリウム添加であり、Fig. 4では炭酸ナトリウム添加≧水酸化ナトリウム添加>水酸化カリウム添加>アンモニア添加である。初期値 pH10.0での吸光度は、Fig. 3では水酸化ナトリウム添加≧炭酸ナトリウム添加>水酸化カリウム添加>アンモニア添加であるが、Fig. 4では水酸化ナトリウム添加>炭酸ナトリウム添加≧水酸化カリウム添加>アンモニア添加である。Fig. 4の28日抽出での吸光度の最大値は、水酸化ナトリウム添加による初期値 pH11.0であるが、初期値 pH12.0では急速に低い吸光度となることが認められる。Fig. 5は、同様に56日抽出後のコチニール抽出液の吸光度測定結果である。Fig. 4においても設定したすべての初期 pH 値で上昇を示したのは水酸化カリウム添加の場合で、Fig. 5においてもすべての初期 pH 値において Fig. 4よりも高い吸光度である。炭酸ナトリウム添加では初期値 pH8.0の場合のみ Fig. 4よりも Fig. 5の方が高い吸光度である。一方、水酸化ナトリウム添加及びアンモニア添加による設置したすべての初期 pH 値においては、Fig. 4よりも低い吸光度である。Fig. 5の

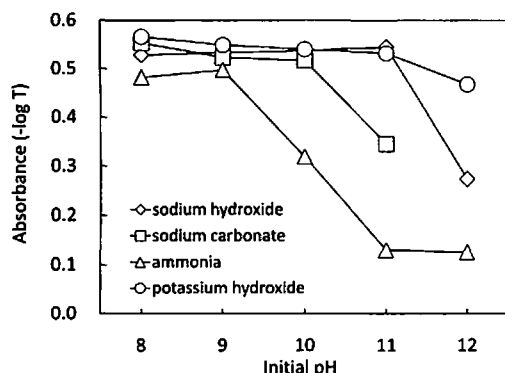


Fig.5 Effect of initial each pH (8.0~12.0) on extract of Cochineal by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive after 56days (20~30°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

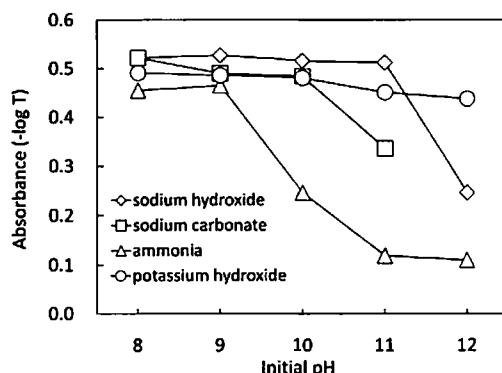


Fig.6 Effect of initial each pH (8.0~12.0) on extract of Cochineal by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive after 84days (20~30°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

初期値 pH8.0~pH10.0について詳細にみると、初期値 pH8.0での吸光度は、水酸化カリウム添加>炭酸ナトリウム添加>水酸化ナトリウム添加>アンモニア添加であり、Fig.4での初期値 pH8.0での添加剤の種類別にみた吸光度とは大きく異なる。Fig.5の初期値 pH9.0での吸光度は、水酸化カリウム添加>水酸化ナトリウム添加>炭酸ナトリウム添加>アンモニア添加であり、初期値 pH8.0での吸光度の添加剤の種類別の場合とは少し異なるが、Fig.4での初期値 pH9.0の場合の添加剤の種類別吸光度とはアンモニア添加を除いて大きく異なっている。Fig.5における吸光度の最大値は、水酸化カリウム添加による初期値 pH8.0であり、アンモニアを除く他の添加剤においても初期値 pH8.0での吸光度は極めて高いことが認められる。Fig.6は、同様に84日間抽出後のコチニール抽出液の吸光度測定結果である。Fig.5よりも吸光度は全体的に低下し、コチニール色素の抽出は進行していないと考えられる。しかし、添加剤の種類によって異なるが、高い吸光度を保持している場合もあり、例えば、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0では、Fig.1~4の場合よりも高い吸光度であり、水酸化ナトリウム添加による初期値 pH8.0及び pH9.0では

Fig.1~3の場合よりも高い吸光度である。また、Fig.1~2よりも高い吸光度は、水酸化カリウム添加による初期値 pH8.0~pH12.0、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0~pH10.0、水酸化ナトリウム添加による初期値 pH8.0~pH11.0、そしてアンモニア添加による初期値 pH8.0~pH9.0の場合である。

以上の結果から、コチニール抽出液の吸光度に及ぼす塩基添加による初期 pH 値の影響は、抽出用溶液の初期 pH 値と塩基の種類及び抽出日数とにより異なることが判明した。即ち、1日抽出では、アンモニア添加による初期値 pH8.0~pH12.0において他の塩基添加よりも高い吸光度であり、特に初期値 pH12.0が高い吸光度である。7日抽出では、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0が最も高い吸光度であるが、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH9.0及び pH10.0や水酸化カリウム添加による初期値 pH9.0~pH12.0においても比較的高い吸光度であり、1日抽出のアンモニア添加よりも高い吸光度である。14日抽出では、水酸化ナトリウム添加による初期値 pH11.0が最も高い吸光度であり、水酸化ナトリウム添加による初期値 pH10.0及び炭酸ナトリウム添加による初期値 pH10.0もその次に高い吸光度である。

一方、1日抽出で高い吸光度を示したアンモニア添加による初期値 pH10.0~pH12.0は急速に低い吸光度となることが認められる。28日抽出では、14日抽出において最も高い吸光度を示した水酸化ナトリウム添加による初期値 pH11.0が最大の吸光度であり、続いて水酸化ナトリウム添加による初期値 pH8.0~pH10.0及び炭酸ナトリウム添加による初期値 pH9.0である。56日抽出では、水酸化カリウム添加による初期値 pH8.0において最高の吸光度を示し、水酸化カリウム添加による初期値 pH9.0~pH12.0においても高い吸光度である。一方、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0の場合も高い吸光度であるが、その他の塩基添加の場合の吸光度は少し低下することが認められる。84日抽出では、全体的に低下の兆候があらわれはじめで少し低い吸光度であることが認められる。

2. 塩基の添加効果に及ぼすコチニール抽出液の吸光度

各種塩基の添加効果を見るために、蒸留水のみによるコチニール抽出を同時に行い、次の Fig.7~11に吸光度測定結果を示す。Fig.7は各種塩基をそれぞれ添加して、初期値 pH8.0に設定した場合及び蒸留水のみでの抽出の場合の吸光度測定結果である。各種塩基による初期値 pH8.0において、蒸留水のみでの抽出と比較してみると、4日~7日抽出では使用した塩基の種類をそれぞれ添加した場合の方が、蒸留水抽出によるコチニール抽出液よりも吸光度が高く、コチニール色素が多く抽出されて添加効果があると認められる。しかし、14日抽出では水酸化ナトリウム添加の場合、21日抽出では水酸化ナトリウム添加及び炭酸ナトリウム添加の場合は蒸留水抽出よりも低い吸光度である。しかし、21日抽出の水酸化カリウム添加及びアンモニア添加の場合は蒸留水抽出よりも高い吸光度であり、添加効果が認められる。28日~84日抽出においては、56日抽出の水酸化カリウム添加の場合のみ添加効果があるが、他の塩基添加

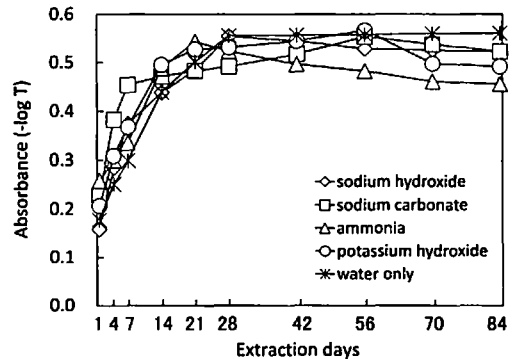


Fig.7 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH8.0 by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive (20~30℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

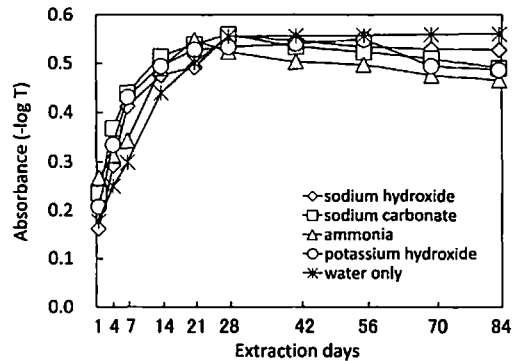


Fig.8 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH9.0 by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive (20~30℃, 10g/L, 1/50, 490nm)

の場合は添加効果は認められない。Fig.8は、同様に初期値 pH9.0に設定した場合及び蒸留水のみでの抽出の場合の吸光度測定結果である。Fig.7とほぼ同様の結果であるが、使用したすべての塩基について添加効果の認められる抽出日数は、4日~14日抽出と長期間になり、21日抽出では、水酸化ナトリウム添加の場合のみ蒸留水抽出よりも低い吸光度である。しかし、その他の塩基添加の場合は蒸留水抽出の吸光度よりも高く、添加効果が認められる。初期値

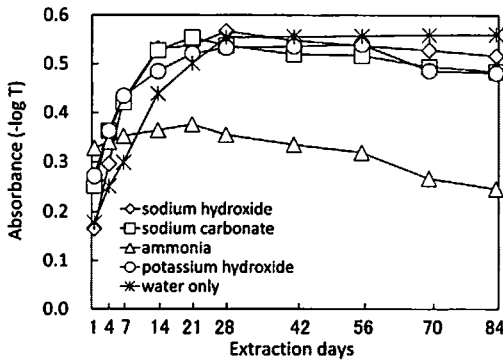


Fig.9 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH10.0 by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive (20-30°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

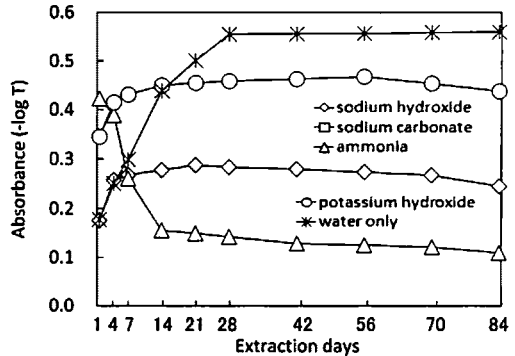


Fig.11 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH12.0 by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive (20-30°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

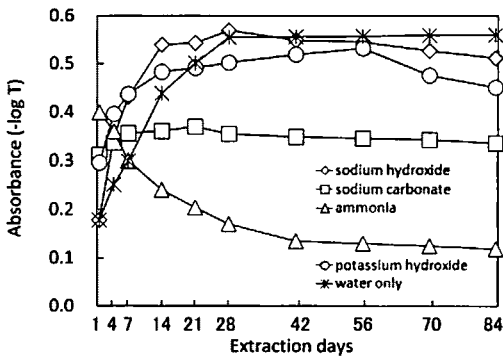


Fig.10 Effect of extraction days of extract of Cochineal with water only and at initial pH11.0 by sodium hydroxide, sodium carbonate, ammonia and potassium hydroxide additive (20-30°C, 10g/L, 1/50, 490nm)

pH9.0の28日～84日抽出においては、全ての塩基添加の場合において添加効果は認められない。Fig.9は、同様に初期値 pH10.0に設定した場合及び蒸留水のみでの抽出の場合の吸光度測定結果である。Fig.8とはほぼ同様の結果であるが、使用したすべての塩基について添加効果の認められる抽出日数は、4日～7日抽出であり、短期間になっている。そして、アンモニア添加での吸光度は著しく低下し、14日～84日抽出において低い吸光度であり、添加効果は認められな

い。Fig.10は、同様に初期値 pH11.0に設定した場合及び蒸留水のみでの抽出の場合の吸光度測定結果である。Fig.9と大きく異なる点は、炭酸ナトリウム添加によるコチニール抽出液の吸光度が低下していることである。そして、使用したすべての塩基について添加効果の認められる抽出日数は、4日抽出のみである。7日抽出では、アンモニア添加を除く残りの3種類の塩基添加において蒸留水抽出よりも高い吸光度を示し、添加効果が認められる。14日抽出では、水酸化ナトリウム添加及び水酸化カリウム添加の場合は蒸留水抽出の吸光度より高く、添加効果が認められる。21日～28日抽出では、水酸化ナトリウム添加の場合のみ添加効果が認められる。Fig.11は同様に初期値 pH12.0に設定した場合及び蒸留水のみでのコチニール抽出の場合の吸光度測定結果である。炭酸ナトリウム添加による初期値 pH12.0は溶液の作成が困難であり、Fig.11には入っていないが、初期値 pH12.0になるといづれの添加剤においても次第に吸光度は低下し、蒸留水抽出の場合よりも大きく低下する。しかし、抽出日数のはじめ頃は、蒸留水抽出の吸光度が低いので、1日～4日抽出において水酸化ナトリウム添加及びアンモニア添加では、添加効果があり、7日抽出に

においては、水酸化カリウム添加のみで添加効果が認められる。

以上の結果から、塩基の添加効果に及ぼすコチニール抽出液の吸光度については、初期 pH 値と抽出日数及び添加する塩基の種類によって異なることが認められる。初期値 pH8.0 及び pH9.0 における塩基添加対応による添加効果は、1 日抽出でアンモニア添加>炭酸ナトリウム添加>水酸化カリウム添加の順であり、4 日抽出で炭酸ナトリウム添加>水酸化カリウム添加>アンモニア添加>水酸化ナトリウム添加の順である。7 日抽出では、初期値 pH8.0 の場合は炭酸ナトリウム添加>水酸化ナトリウム添加>水酸化カリウム添加>アンモニア添加の順であるが、初期値 pH9.0 の場合は炭酸ナトリウム添加>水酸化カリウム添加>アンモニア添加>水酸化ナトリウム添加の順である。14 日抽出では、初期値 pH8.0 の場合は水酸化カリウム添加>アンモニア添加>炭酸ナトリウム添加であるが、初期値 pH9.0 の場合は炭酸ナトリウム添加>水酸化カリウム添加>アンモニア添加>水酸化ナトリウム添加である。21 日抽出では、初期値 pH8.0 の場合はアンモニア添加>水酸化カリウム添加のみであるが、初期値 pH9.0 の場合は、アンモニア添加 \geq 炭酸ナトリウム添加>水酸化カリウム添加において添加効果が認められる。次に、初期値 pH10.0 及び pH11.0 における添加塩基の種類による添加効果は、1 日抽出でアンモニア添加>水酸化カリウム添加 \geq 炭酸ナトリウム添加であり、4 日抽出において初期値 pH10.0 の場合は、水酸化カリウム添加 \geq 炭酸ナトリウム添加>アンモニア添加>水酸化ナトリウム添加であるが、初期値 pH11.0 の場合は、水酸化カリウム添加>アンモニア添加>水酸化ナトリウム添加>炭酸ナトリウム添加である。7 日抽出において初期値 pH10.0 の場合は、水酸化カリウム添加 \geq 水酸化ナトリウム添加>炭酸ナトリウム添加>アンモニア添加であるのに対して、初期値 pH11.0 の場合は水酸化カリウム添加 \geq 水酸化ナトリウム添加>炭

酸ナトリウム添加の順である。14 日抽出において初期値 pH10.0 の場合は、水酸化ナトリウム添加 \geq 炭酸ナトリウム添加>水酸化カリウム添加であり、初期値 pH11.0 の場合は、水酸化ナトリウム添加>水酸化カリウムである。21 日抽出における初期値 pH10.0 の場合は、炭酸ナトリウム添加 \geq 水酸化ナトリウム添加>水酸化カリウム添加であり、初期値 pH11.0 の場合は、水酸化ナトリウム添加のみである。28 日抽出における初期値 pH10.0 及び pH11.0 では、共に水酸化ナトリウム添加のみに添加効果が認められる。初期値 pH12.0 における添加塩基の種類による添加効果は、1 日抽出において、アンモニア添加>水酸化カリウム添加であり、4 日抽出では、水酸化カリウム添加>アンモニア添加であり、7 日抽出及び 14 日抽出では、水酸化カリウム添加のみに添加効果が認められる。

3. 塩基添加によるコチニール抽出液の可視部最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の変化と添加剤効果

コチニール抽出時の初期 pH 値は、各種塩基をそれぞれ添加して pH8.0~pH12.0 (炭酸ナトリウムは pH11.0 まで) に設定し、抽出日数における可視部最大吸収波長 λ_{\max} (nm) を測定した結果を Table 1 に示す。蒸留水のみによるコチニール抽出についても同様に Table 1 に示す。1 日~7 日抽出までの最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、各種塩基添加による初期値 pH12.0、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH11.0、アンモニア添加による初期値 pH10.0~pH11.0 において長波長側へ移行するが、その他の部分での最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、ほとんど変化が認められない。しかし、14 日抽出では、水酸化ナトリウム添加による初期値 pH8.0~pH11.0 を除き、その他の塩基添加の場合には長波長側に移行していることが認められる。21 日抽出では水酸化ナトリウム添加による初期値 pH8.0 及び pH9.0 を除き、すべての塩基の種類における初期値 pH8.0~pH12.0

天然染料の染色性に関する研究 (第26報)

Table 1 λ max. (nm) of extracted Cochineal solution in initial each pH by addition of bases and water at daily change (20–30°C, 10g/L)

Days	Additives	λ Max.(nm)					
		Initial pH					
		5.70	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00
1	H ₂ O	493	—	—	—	—	—
	NaOH	—	492	492	495	506	561
	KOH	—	493	493	493	502	548
	Na ₂ CO ₃	—	493	493	493	558	—
	NH ₃	—	493	493	553	567	573
4	H ₂ O	493	—	—	—	—	—
	NaOH	—	493	493	493	493	556
	KOH	—	493	493	493	501	527
	Na ₂ CO ₃	—	495	494	496	550	—
	NH ₃	—	496	493	553	572	574
7	H ₂ O	495	—	—	—	—	—
	NaOH	—	493	493	493	493	528
	KOH	—	493	493	496	524	527
	Na ₂ CO ₃	—	496	495	498	535	—
	NH ₃	—	510	511	536	585	587
14	H ₂ O	496	—	—	—	—	—
	NaOH	—	494	494	495	502	525
	KOH	—	523	523	522	526	527
	Na ₂ CO ₃	—	521	526	526	535	—
	NH ₃	—	524	526	528	—	572
21	H ₂ O	520	—	—	—	—	—
	NaOH	—	502	501	522	525	520
	KOH	—	527	526	526	527	527
	Na ₂ CO ₃	—	525	525	525	532	—
	NH ₃	—	525	526	525	—	—
28	H ₂ O	520	—	—	—	—	—
	NaOH	—	522	524	525	526	525
	KOH	—	528	527	529	527	527
	Na ₂ CO ₃	—	527	527	527	528	—
	NH ₃	—	527	526	526	—	—
42	H ₂ O	525	—	—	—	—	—
	NaOH	—	525	526	527	526	520
	KOH	—	529	529	530	529	527
	Na ₂ CO ₃	—	528	528	528	530	—
	NH ₃	—	528	528	528	—	—
56	H ₂ O	525	—	—	—	—	—
	NaOH	—	526	526	528	527	520
	KOH	—	529	529	528	529	528
	Na ₂ CO ₃	—	529	529	529	529	—
	NH ₃	—	528	528	526	—	—
70	H ₂ O	528	—	—	—	—	—
	NaOH	—	527	528	530	529	520
	KOH	—	530	529	530	529	529
	Na ₂ CO ₃	—	529	529	529	528	—
	NH ₃	—	529	530	524	—	—
84	H ₂ O	528	—	—	—	—	—
	NaOH	—	527	528	529	529	520
	KOH	—	528	529	529	530	528
	Na ₂ CO ₃	—	528	529	529	532	—
	NH ₃	—	529	529	520	—	—

(炭酸ナトリウム添加は pH11.0まで) で最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は長波長側に移行し、色相変化が生じていると考えられる。28日～84日抽出においては、すべての塩基の種類による初期値 pH8.0～pH12.0 (炭酸ナトリウムは pH11.0まで) で最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の長波長側への移行が認められる。一方、蒸留水抽出での最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、1日～14日抽出において490nm 付近であるが、21日抽出では長波長側へ移行していることが認められる。

以上の結果から、蒸留水のみでの可視部最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、1日～14日抽出までは変化が少なく、21日抽出で長波長側に移行する。塩基添加による1日～7日抽出でのコチニール抽出液の可視部最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の変化について、1日～7日抽出までの初期値 pH8.0～pH11.0において1日～4日抽出のアンモニア添加による初期値 pH10.0～pH11.0、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH11.0、7日抽出の水酸化カリウム添加による初期値 pH11.0は、最大吸収波長 λ_{\max} (nm) が長波長側に移行しているが、その他の初期値 pH8.0～pH11.0の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は変化していない。これらの範囲における添加効果は、Fig.7の初期値 pH8.0、Fig.8の初期値 pH9.0、Fig.9の初期値 pH10.0の結果から、水酸化ナトリウム添加を除き、添加効果が認められているが、最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の長波長側への変化は、アンモニア添加による初期値 pH10.0で生じており、蒸留水抽出での1日～7日抽出は、最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の大きな変化が生じていないので、添加効果の吸光度は最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の影響を受けているかもしれない。また、Fig.10の初期値 pH11.0、Fig.11の初期値 pH12.0の結果において、1日～7日抽出の添加効果は、水酸化ナトリウム添加の1日抽出の初期値 pH11.0及び pH12.0、4日～7日抽出の初期値 pH12.0、そして、アンモニア添加の

7日抽出の pH11.0及び pH12.0を除き、認められている。しかし、初期値 pH11.0での1日～4日抽出では、炭酸ナトリウム添加とアンモニア添加、7日抽出では、水酸化カリウム添加と炭酸ナトリウム添加とアンモニア添加の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、長波長側に大きく変化しており、また、初期値 pH12.0での1日～7日抽出では、使用したすべての添加塩基の種類において大きな長波長側への最大吸収波長 λ_{\max} (nm) が認められる。一方、蒸留水抽出での1日～7日抽出の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、大きな変化を生じていないので、添加効果の吸光度は、最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の影響を受けているかもしれないと思われる。14日抽出において、Fig.7～11で添加効果の認められたのは、水酸化ナトリウム添加による初期値 pH9.0～pH11.0、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0～pH10.0、アンモニア添加による初期値 pH8.0～pH9.0、水酸化カリウム添加による初期値 pH8.0～pH12.0であるが、これらのうち、水酸化ナトリウム添加の初期値 pH9.0～pH11.0を除く他の場合では、最大吸収波長 λ_{\max} (nm) が長波長側へ大きく移行しており、14日抽出の蒸留水抽出のコチニール抽出液の最大吸収波長は長波長側への大きな移行がないことから、添加効果の吸光度は、最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の影響を受けているかもしれないと思われる。21日～28日抽出においても添加効果の認められた場合があるが、いずれの場合も最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、大きく長波長側へ移行しており、また、蒸留水抽出のコチニール抽出液の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) も同様に大きく長波長側へ移行しているため、添加効果の吸光度に最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の影響はほとんど及ぼしていないと考えられる。

4. 塩基添加によるコチニール抽出液の初期値 pH の変化と可視部最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の変化

コチニール色素の変化は、pH と関連して生ずることは知られており、酸性で赤橙色、中性で赤色、アルカリ性では赤紫色に変化する⁹⁾が、その詳細な研究は行われていない。そこで、塩基4種をそれぞれ添加したコチニール抽出液の初期 pH 値の経日による pH 値変化を検討するために pH メーターを用いて pH 値を測定した結果を Table 2 に示す。比較のために蒸留水のみのコチニール抽出液についても示す。1 日間抽出では、いずれの塩基添加についても設定した初期 pH 値よりも低い pH 値となり、酸性～中性側へと変化していることが認められる。また、蒸留水のみによるコチニール抽出液の初期 pH 値は 5.70 であるが、1 日抽出では 4.72 となって酸性側へ移行し、抽出日数の増大するにつれて少しずつ中性側へと次第に高くなり、84 日抽出では 7.61 を示している。一方、使用した塩基添加の場合について初期 pH 値が高いほど pH 値変化は高くなり、酸性から中性、アルカリ性へと移行する傾向が認められる。そして塩基添加における pH 値変化を経日的にみると、初期値 pH8.0～pH9.0 においては、使用した塩基のすべての種類について 1 日～84 日抽出では、pH 値変化が経日と共に高くなる傾向であり、初期値 pH10.0 では、アンモニア添加を除く他の塩基の種類について 1 日～84 日抽出で pH 値変化が経日と共に高くなる傾向であるが、アンモニア添加の場合は 1 日～21 日抽出まで pH 値は低下し、28 日～84 日抽出まで徐々に上昇することが認められる。そして、初期値 pH11.0 では、水酸化ナトリウム添加と水酸化カリウム添加の場合は、1 日～84 日抽出で経日と共に pH 値変化は高くなるが、炭酸ナトリウム添加とアンモニア添加の場合は、炭酸ナトリウム添加の 1 日～14 日抽出では、pH 値変化は低下し、28 日～84 日抽出では高くなる。アンモニア添加の 1 日～84 日抽出で、pH 値変化の低下が認められる。初期値 pH12.0 では、水酸化ナトリウム添加の 1 日～84 日抽出で経日と共に高くなるが、水酸化カリウム添加の場合は、1 日～14 日抽出

での pH 値変化は低下し、21 日～84 日抽出で経日と共に高くなる。アンモニア添加では、1 日～84 日抽出において経日と共に高くなる傾向が認められる。

これらの結果から、塩基添加によるコチニール抽出液の初期値 pH 値の変化と可視部最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の変化について考察すると、Table 1 より λ_{\max} (nm) の変化は、492nm～511nm の範囲の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、色相が赤橙色であり、Table 2 の pH 値変化では、pH4.36～pH6.15 の範囲であり、これらはすべて一致している。また、Table 1 の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) が長波長側に移行した場合の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、色相が赤紫色であり、Table 2 の pH 値変化では、pH6.23 以上の高い数値範囲であり、これらもすべて一致している。

以上の結果から Table 1 の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) と Table 2 の pH 値変化は塩基の種類及び初期 pH 値の設定及び経日に応じて同様に変化し、コチニール抽出液の pH 値変化が生ずることによって最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の変化を引き起こし、色相変化に影響を及ぼすと考えられる。

V. 総 括

塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニアを用いて抽出溶液の初期 pH 値を設定し、この初期 pH 値がコチニール抽出液に及ぼす影響を分光手法による吸光度測定から塩基の種類と抽出日数について検討し、次の結果を得た。

1. コチニール抽出液の吸光度に及ぼす塩基添加による初期 pH 値の影響は、1 日抽出において、初期値 pH8.0～pH9.0 では、いずれの塩基添加の場合も低い吸光度であるが、水酸化ナトリウム添加を除き、初期値 pH10.0～pH12.0 (炭酸ナトリウムは pH11.0 まで) での吸光度は少し上昇する。7 日抽出における初期値 pH8.0～pH10.0 では、いずれの塩基

Table 2 pH (25℃) of extracted Cochineal solution in initial each pH by addition of bases and water at daily change (20-30℃, 10g/L)

Days	Additives	Initial pH					
		5.70	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00
1	H ₂ O	4.72	-	-	-	-	-
	NaOH	-	4.36	4.36	4.72	5.73	10.53
	KOH	-	4.53	4.60	4.61	6.15	9.15
	Na ₂ CO ₃	-	4.67	4.62	5.26	9.60	-
	NH ₃	-	4.71	4.86	9.40	10.77	11.50
4	H ₂ O	4.91	-	-	-	-	-
	NaOH	-	4.84	4.85	4.98	5.77	10.17
	KOH	-	4.94	5.21	5.33	6.07	7.79
	Na ₂ CO ₃	-	5.49	5.49	5.71	9.14	-
	NH ₃	-	5.32	5.32	9.17	10.72	11.43
7	H ₂ O	5.55	-	-	-	-	-
	NaOH	-	5.01	5.08	5.17	5.89	9.46
	KOH	-	5.09	5.50	5.53	6.23	6.80
	Na ₂ CO ₃	-	5.69	5.71	5.87	7.72	-
	NH ₃	-	5.63	5.63	9.12	10.67	11.37
14	H ₂ O	6.03	-	-	-	-	-
	NaOH	-	5.69	5.69	5.73	6.01	7.08
	KOH	-	6.32	6.40	6.41	6.68	6.78
	Na ₂ CO ₃	-	6.48	6.43	6.53	7.40	-
	NH ₃	-	6.36	6.41	7.66	10.62	11.32
21	H ₂ O	6.52	-	-	-	-	-
	NaOH	-	6.12	6.12	6.51	6.85	7.03
	KOH	-	6.46	6.48	6.50	7.03	7.12
	Na ₂ CO ₃	-	6.65	6.66	6.68	7.57	-
	NH ₃	-	6.43	6.76	7.35	10.57	11.24
28	H ₂ O	6.89	-	-	-	-	-
	NaOH	-	6.34	6.39	6.78	6.96	7.33
	KOH	-	6.86	6.88	7.02	7.16	7.22
	Na ₂ CO ₃	-	6.83	6.86	6.87	7.62	-
	NH ₃	-	6.52	6.89	7.63	10.52	11.18
42	H ₂ O	7.44	-	-	-	-	-
	NaOH	-	6.74	6.78	6.85	7.12	7.70
	KOH	-	7.46	7.50	7.58	7.59	7.60
	Na ₂ CO ₃	-	7.14	7.16	7.17	7.64	-
	NH ₃	-	6.90	7.24	8.02	10.49	11.17
56	H ₂ O	7.54	-	-	-	-	-
	NaOH	-	6.77	6.81	6.98	7.23	7.87
	KOH	-	7.67	7.67	7.69	7.76	7.79
	Na ₂ CO ₃	-	7.40	7.50	7.53	7.84	-
	NH ₃	-	7.11	7.31	8.15	10.41	11.11
70	H ₂ O	7.60	-	-	-	-	-
	NaOH	-	7.20	7.25	7.48	7.57	8.05
	KOH	-	7.82	7.86	7.87	7.89	7.95
	Na ₂ CO ₃	-	7.52	7.62	7.73	7.99	-
	NH ₃	-	7.42	7.42	8.41	10.39	11.06
84	H ₂ O	7.61	-	-	-	-	-
	NaOH	-	7.33	7.40	7.56	7.82	8.12
	KOH	-	7.90	7.93	8.03	8.05	8.08
	Na ₂ CO ₃	-	7.66	7.65	7.83	8.27	-
	NH ₃	-	7.54	7.62	8.50	10.38	11.03

添加でも吸光度は高くなるが、水酸化カリウムを除く初期値 pH11.0～pH12.0（炭酸ナトリウムは pH11.0まで）での吸光度は少し低下する。14日～28日抽出における初期値 pH8.0～pH9.0では、いずれの塩基添加の場合もさらに高い吸光度となり、初期値 pH10.0になると、アンモニア添加の吸光度は大きく低下する。初期値 pH11.0になると、アンモニア添加と炭酸ナトリウム添加の吸光度は大きく低下する。初期値 pH12.0になると、アンモニア添加と水酸化ナトリウム添加の吸光度は大きく低下する。56日抽出における初期値 pH8.0では、水酸化カリウム添加、炭酸ナトリウム添加の場合にさらに高い吸光度となるが、水酸化ナトリウム添加、アンモニア添加での吸光度は少し低下する。初期値 pH9.0では、炭酸ナトリウム添加、水酸化ナトリウム添加、アンモニア添加での吸光度は少し低下するが、水酸化カリウム添加のみ吸光度の上昇が認められる。初期値 pH10.0～pH12.0において水酸化ナトリウム添加、アンモニア添加、炭酸ナトリウム添加（炭酸ナトリウムは pH11.0まで）での吸光度は少し低下するが、水酸化カリウム添加での吸光度は、28日抽出よりも高くなることが認められる。84日抽出における初期値 pH8.0～pH12.0（炭酸ナトリウムは pH11.0まで）では、使用したすべての添加塩基で56日抽出よりも吸光度は低下することが認められる。

2. 塩基の添加効果についてコチニール抽出液の吸光度からみると、初期値 pH8.0～pH10.0の設定では、1日抽出において、アンモニア添加、炭酸ナトリウム添加、水酸化カリウム添加では、添加効果が認められる。また4日～7日抽出になると、初期値 pH8.0～pH10.0において使用したすべての塩基で添加効果が認められるが、14日抽出では初期 pH 値によって異なる。即ち、初期値 pH8.0では水酸化ナトリウム添加の場合であり、初期値 pH10.0ではアンモニア添加の場

合に添加効果は認められない。しかし、初期値 pH9.0ではすべての塩基で添加効果が認められる。21日抽出では、初期 pH 値によって異なり、初期値 pH8.0では水酸化ナトリウム添加と炭酸ナトリウム添加の場合に添加効果は認められない。28日抽出では初期値 pH10.0で水酸化ナトリウム添加のみに添加効果が認められる。初期値 pH11.0の設定では、1日抽出において、アンモニア添加、炭酸ナトリウム添加、水酸化カリウム添加で添加効果が認められる。4日抽出では、使用したすべての塩基で添加効果が認められるが、7日抽出ではアンモニア添加、14日抽出ではアンモニア添加と炭酸ナトリウム添加の場合に添加効果が認められないが、その他の塩基添加の場合には添加効果が認められる。21日～28日抽出では水酸化ナトリウム添加のみに添加効果が認められる。初期値 pH12.0の設定では、1日～4日抽出において、アンモニア添加、水酸化カリウム添加で添加効果が認められる。7日～14日抽出では、水酸化カリウム添加のみに添加効果が認められる。

3. 塩基添加によるコチニール抽出液の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の変化と添加効果については、蒸留水のみでの可視部最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の長波長側への変化によって左右されるかもしれない。即ち、蒸留水のみでの最大吸収波長 λ_{\max} (nm) は、1日～14日抽出においては変化がほとんど認められないが、21日抽出で長波長側へ大きく移行し、その後84日抽出まで最大吸収波長 λ_{\max} (nm) はほとんど同じである。塩基添加によるコチニール抽出液で添加効果の認められたもののうち、1日抽出における水酸化カリウム添加による初期値 pH8.0～pH11.0、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0～pH10.0、アンモニア添加による初期値 pH8.0～pH9.0の場合の最大吸収波長 λ_{\max} (nm) の長波長側への変化はほとんどなく、蒸留水抽出の最大吸収波長 λ_{\max} 、

(nm) とほぼ同様であるため、最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の添加効果への影響はほとんどないと考えられる。4 日抽出における水酸化ナトリウム添加と水酸化カリウム添加による初期値 pH8.0～pH11.0、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0～pH10.0、アンモニア添加による初期値 pH8.0～pH9.0 の場合の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の長波長側への変化もほとんど認められず、蒸留水抽出の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) とほぼ同様であるため、最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の添加効果への影響はほとんどないと考えられる。7 日抽出における水酸化ナトリウム添加による初期値 pH8.0～pH11.0、水酸化カリウム添加、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH8.0～pH10.0、アンモニア添加による初期値 pH8.0～pH9.0 の場合の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の長波長側への変化は少しはあるものの大きな変化ではなく、蒸留水抽出の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) とほぼ同様であり、最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の添加効果への影響はほとんどないと考えられる。14 日抽出における水酸化ナトリウム添加による初期値 pH9.0～pH11.0 の場合の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の変化はほとんど認められず、蒸留水抽出の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) とほぼ同様であるため、最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の添加効果への影響はほとんどないと考えられる。そして、21 日抽出における水酸化ナトリウム添加による初期値 pH10.0～pH11.0、水酸化カリウム添加、炭酸ナトリウム添加による初期値 pH9.0～pH10.0、アンモニア添加による初期値 pH9.0 の場合の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) は、長波長側へ大きく変化しているが、蒸留水抽出の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) も長波長側へ同様に大きく変化しているため、最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の添加効果への影響はほとんどないと考えられる。また、28 日抽出における水酸化ナトリウム添加による初期値

pH10.0 の場合の最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) も 21 日抽出と同様の理由で、最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の添加効果への影響はほとんどないと考えられる。

4. 塩基添加によるコチニール抽出液の初期 pH 値の変化と最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の変化については、最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の長波長側への大きな移行部分とコチニール抽出液の初期 pH 値の 6.23 以上の中性値への変化部分が、抽出日数及び初期 pH 値、添加した塩基の種類において一致し、最大吸収波長 λ_{\max} . (nm) の変化は、コチニール抽出液の pH 値変化によるものであると認められる。

参考文献

- 1) 谷村顕雄他編：天然着色料ハンドブック，光琳，p. 394 (1979)
- 2) 樫野悦子：共立女子短期大学生活科学科紀要，39，103-110 (1996)
- 3) 樫野悦子・神戸京子：共立女子短期大学生活科学科紀要，40，21-27 (1997)
- 4) 樫野悦子・神戸京子：共立女子短期大学生活科学科紀要，41，1-9 (1998)
- 5) 樫野悦子・神戸京子：共立女子短期大学生活科学科紀要，42，95-104 (1999)
- 6) 樫野悦子・神戸京子：共立女子短期大学生活科学科紀要，43，33-40 (2000)
- 7) 樫野悦子・神戸京子・今泉 麗：共立女子短期大学生活科学科紀要，44，1-8 (2001)
- 8) 樫野悦子・今泉 麗：共立女子短期大学生活科学科紀要，46，29-35 (2003)
- 9) 清水孝重・中村幹雄：概説・食用天然色素，光琳，p. 60 (1993)