

染料・薬用植物であるコブナグサとベニバナの歴史と利用

毛利 千 香

Boston University Visiting Scholar

(現 Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution Visiting Scholar)

緒 言

染料としての用途を持つ薬用植物は多く、黄八丈の黄色染料であるコブナグサ、紅染めに用いられるベニバナはその一例である。薬効成分、染料成分とも多くの植物で研究されているが、LC-MS 等分析器機の進歩は新たな成分や退色の機構を明らかにする可能性がある。

コブナグサは、中国最古の詩篇である「詩経」に「緑」の名称で記載され¹⁾、また中国最古の薬物書である「神農本草」にもその名称と薬効が認められることから²⁾、約 3000 年前には染料として、1500 年前には薬草として利用されていたと考えられる。これまでコブナグサの主成分はアースラクシンなどとされ³⁾、これらを指標にした文化財分析がしばしば行われている。しかしながら筆者は、コブナグサ・黄八丈抽出液中のこの成分はごく微量であることを予備試験から明らかにしている。

ベニバナは、中国においては染料として秦漢時代⁴⁾、薬草としては宋代の「開宝本草」に初出⁵⁾、日本では正倉院染織品に染料として利用されていた⁶⁾。ヨーロッパにおけるベニバナ染織品の歴史は 16 世紀に遡ることができるが、これはベニバナの赤色色素カルサミンが熱・光に対して不安定で、経年または成分抽出過程において分解し、検出を困難にしていると考えられている⁷⁾。染色に携わっている人々の間では、加熱によるベニバナ染色液の退色が知られているが⁸⁾、このカルサミン分解のメカニズム、分解物の構造はこれまで明らかにされていなかった。

コブナグサ、ベニバナとも古くから染料として利用されてきた植物であるため、本植物で染色された文化財が多数予想される。本報告では今後の文化財分析に貢献することを目的に、1. コブナグサの新規染料成分、2. カルサミンの熱・光による分解機構とその生成物を示し、それらが検出された染織品の分析結果を提示する。なお上記に加え、3. 中国および日本におけるコブナグサの薬用・染料としての歴史について総括する。

コブナグサの新規染料成分

実験材料、方法は文献⁹⁾を参照のこと。なお、分析器機として LC-MS を使用した。

〈結果と考察 1 成分解析〉

コブナグサならびにコブナグサ染織品の分析結果から、図 1 に示すルテオリン -8-C- ラムノサイドが主成分であると解析された。これはかつてどの植物からも報告されることがない新規成分であり、コブナグサの他カリヤスにも含有されていることが明らかになった。

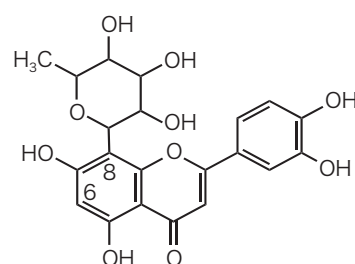


図 1 コブナグサから発見された新規成分ルテオリン -8-C- ラムノサイド(カリヤスにも含有)。染料分析において、これをコブナグサまたはカリヤスが利用されていたことの根拠とすることができる。

〈結果と考察 2 染織品成分分析〉

ボストン美術館より提供された法隆寺裂 64 点 (1 点あたりの大きさ約 5 mm) を分析したうち、黄色もしくは緑色を示す 5 点からコブナグサと類似した成分パターンが検出された (図 2)。ただし、コブナグサとカリヤスの染織品から抽出される成分には相違点が認められないため、これら 2 種のうち利用されていた種を明らかにすることはできなかった。

カルサミンの熱・光による分解機構とその生成物

実験材料は、中国産、日本産ベニバナの花弁で染色した木綿、絹布。加熱には一般的な恒温器を用い、光による影響に関しては、布を南向きの窓に一定期間貼り退色

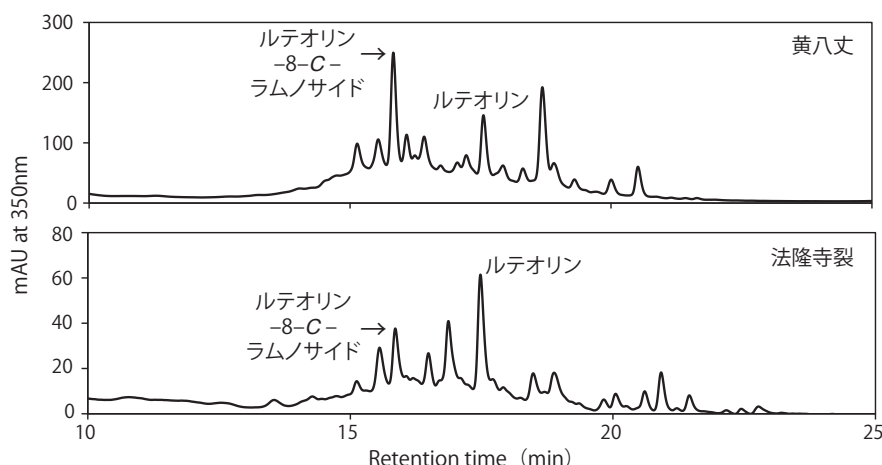


図 2 コブナグサ染織品（黄八丈）と法隆寺裂それぞれの抽出液を LC-MS で分析した結果（UV プロファイル）。

を促した。加熱前後、光分解前後の布の染料抽出には、抽出温度が約 40℃であること以外、コブナグサの場合と同様である。構造解析には核磁気共鳴装置を使用した。
〈結果と考察 1 熱による分解〉

繊維からカルサミンが液体中に抽出される際、いずれの pH 条件においても、100℃で加温されると即座に分解した。この機構は、水分子が添加されて起こる化学反応、アルドール縮合に基づくと考えられる（図 3）。しかしな

がら低温下（50℃以下）でピリジン等を用いれば、カルサミンはほとんど分解されることはなかった。これに対し、空気中のベニバナ染色布の色は、比較的熱に安定であった。この機構も、アルドール縮合で説明することができる。加熱によりカルサミンは 2 つの分子に分解するが、繊維上ではそれらの分子が離れることがなく、空気中の水分が添加されることでアルドール縮合が起こりカルサミンを再形成する。その結果、ベニバナ染色布

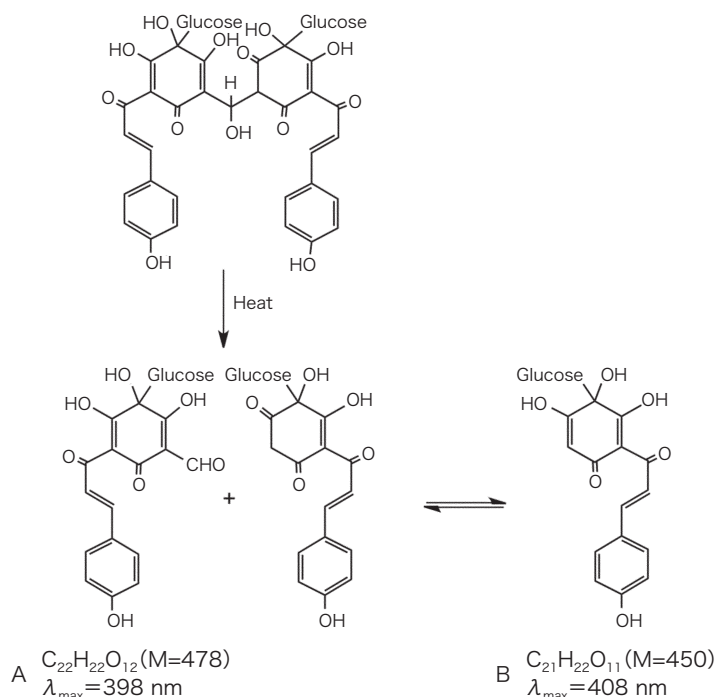


図 3 高温条件下でのカルサミン分解機構。A, B はアルドール縮合に基づいて生成される。

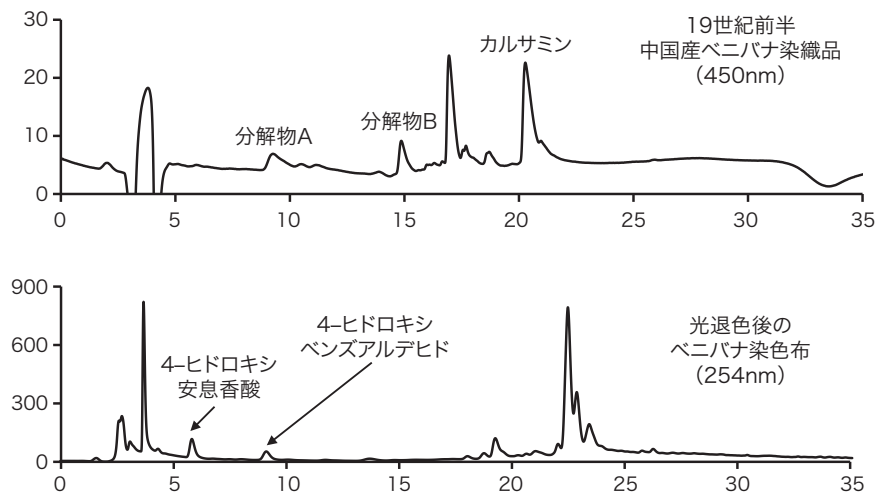


図4 LC-MS プロファイル上のベニバナ染織品が示す分解物 A,B (図3に対応) と光退色したベニバナ染色布が示す分解物。

は抽出液に比べ退色が少ないのである。

〈結果と考察 2 光による分解〉

光によるカルサミンの退色は、光と酸素によって起こると考えられる。2週間窓に貼り退色させたベニバナ染色布からは、4-ヒドロキシベンズアルデヒドと4-ヒドロキシ安息香酸が検出された。類似の構造をもつ4-hydroxy-2,4'-dihydroxychalconeで染色された布の光による退色を同様の方法で試験した際も、同じ2種類の化合物が検出された。これは光と酸素の存在により、一つまたはそれ以上の炭素-炭素間の二重結合が分裂したことを示唆している。

図4に、加熱、光により生成されたカルサミン分解物のLC-MS データを示す。

中国と日本におけるコブナグサ利用の歴史

コブナグサは中国において、地黄、樗と同様に春秋戦国時代には使用されていた最も古い黄色染料の一つと考えられている^{4-a)}。本草書中の黄色染料としての記載は、魏晉南北朝時代の「名医別録」に初出する。名医別録中の染料に関する記載はその他、赤色・青色染料としてそれぞれ茜根・藍実に限られることから、薑草は当時の中国において代表的な黄色染料であったと考えられる。名医別録中には生育地(青衣川谷)と採集時期(9～10月)が、7世紀の「新修本草」中には荊襄(現・湖北省北西部)人がこの植物から鮮やかな黄色を染めることが記載されている²⁾。

明代まで中国における本草書は、生薬の各項目に既存の書の全文を引用する形式がとられており、引用された文章から、当時の利用法等を推察することができる。最

も古い時代から生薬・染料として利用されてきたコブナグサであるが、新修本草より後の本草書に特筆できる追加文はなく、黄色染料としてはクチナシ、キハダが主に利用されるようになり^{4-b)}、この植物が中国で利用されることはなくなっていたと推察される。現在では、使用頻度が低い生薬を数多く取り扱う大規模な生薬市場においてもコブナグサが販売されていることはない¹⁰⁾。

一方日本では、コブナグサは「刈安」の名称で化学染料が導入される近年まで多用されていたと考えられる。10世紀初めの「和名抄」「本草和名」においてはコブナグサとカリヤスは区別されず、江戸時代には他のイネ科植物も「刈安」の名称で混用されていたと考えられている¹¹⁾。日本における「刈安」利用の始まりは、早ければ縄文時代後期または弥生時代初期¹²⁾、コブナグサの利用法は新修本草と共に伝来したなど諸説ある¹³⁾。「刈安」は、603年に制定された冠位十二階中の7, 8番目の冠位¹⁴⁾、693年「日本書紀」において定められた農民の着衣¹⁵⁾、927年の「延喜式」には黄・緑色などを^{16-a)}、江戸時代には数多くの茶色を染色する材料として利用された^{16-b)}。江戸文化の色の多様性を示す言葉に「四十八茶百鼠」があるが、「刈安」は江戸文化の一端を担った植物であったと推察されよう。現在、八丈島ではコブナグサは栽培され、黄八丈の黄色染料として利用されている¹⁷⁾。染料、薬草として長い歴史のあるコブナグサであるが、中国と日本の間で、その利用の歴史はまったく異なることが明らかになった。

要 約

コブナグサは、中国において約3000年前には染料、

約 1500 年前には薬用とされていたが、その後どちらにも用いられなくなる一方、日本では主要黄色染料として近年まで、現在でも黄八丈織物に利用されている。コブナグサの主要染料成分の一つはカリヤスと共通のルテオリン-8-C-ラムノサイドであり、法隆寺裂の一部から LC-MS 分析によりこの成分が検出されたことから、コブナグサもしくはカリヤスが黄色染料として利用されていたことが明らかにされた。

また、ベニバナ染色布の退色機構として、加温下ではカルサミンがアルドール縮合により 2 分子に分解すること、酸素を伴う光条件下では、炭素-炭素間の二重結合分裂によることをそれぞれ明らかにした。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、研究助成を賜りました公益財団法人三島海雲記念財団、実験材料・情報提供に協力して下さったボストン美術館、黄八丈織物組合および西條吉弘氏、東北芸術工科大学美術科山崎和樹准教授、重慶市中薬研究院吉光見稚代研究員、そして多くの助言を下されたボストン大学リチャード・ローセン教授に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 詩経賞析, 衛風「淇奥」, 小雅・都人士之什「採芣」
Available at: <<http://www.guxiang.com/f/shici/022/2/351.htm>, <http://www.guxiang.com/f/shici/022/5/523.htm>>.
- 2) 蘇敬等撰; 唐・新修本草, pp277-278, 安徽省科学技術出版社, 1981.
- 3) M. Kaneta & N. Sugiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn, 45, pp528-531, 1972.
- 4) 趙豊主編; 中国絲綢通史, a) p55, b) pp108-109, 155, 蘇州大学出版社, 2005.
- 5) 南京薬学院<中草薬学>編写組編; 中草薬学, pp1154-1157, 江蘇人民出版社, 1976.
- 6) 中村力也, 正倉院紀要, 33, pp17-29, 2011.
- 7) I. Degano et al, J Cult Herit, 12, pp95-299, 2011.
- 8) 山崎和樹氏からの情報, 2011 年 12 月.
- 9) C. Mouri & R. Laursen, J. Chromatogr. A, 1218, pp7325-7330, 2011.
- 10) 吉光見稚代氏からの荷花池生薬市場 (四川省成都) に関する情報, 2011 年 11 月.
- 11) 牧野富太郎; 植物一日一題, pp107-110, 博品社, 1998, 後藤捷一、山川隆平編; 染料植物譜, pp308-310, はくおう社, 1972.
- 12) 吉岡幸雄; 日本の色を染める, p24, 岩波書店, 2002.
- 13) 白井光太郎; 駒場叢書 染料植物及染色篇, pp25-30, 大倉書店, 1918.
- 14) 吉岡幸雄; 日本の色辞典, pp282-283, 紫紅社, 2000.
- 15) 山崎青樹; 草木染料植物図鑑. pp66-67, 美術出版社, 1985, 中根克己; 日本の色, p55, PHP 研究所, 2007.
- 16) 後藤捷一、山川隆平編; 染料植物譜, a) pp529-539, b) pp541-1124, はくおう社, 1972.
- 17) 黄八丈織物組合ならびに西條吉弘氏からの情報, 2011 年 12 月