

フラボン・フラボノール色素の絹に対する収着挙動

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	坂田, 佳子 川上, 佳寿子 片山, 明
巻/号	66巻6号
掲載ページ	p. 369-375
発行年月	1997年12月

フラボン・フラボノール色素の絹に対する収着挙動

坂田 佳子¹⁾・川上佳寿子¹⁾・片山 明²⁾

1) 京都女子大学家政学部

2) 東京家政大学家政学部

(1997年6月30日 受理)

KEIKO SAKATA¹⁾, KAZUKO KAWKAMI¹⁾ and AKIRA KATAYAMA²⁾: Sorption behavior of flavone and flavonol pigments on silk..

Myricitrin, rutin and baicalin were extracted from the dried bark of *Myrica rubra*, the dried buds of *Sophora japonica* and the dried roots of *Scutellaria baicalensis*, respectively. The solubility of the pigments in water was determined at 25, 35 and 45°C. The dissociation constant of some of the acidic groups in the pigments, 4'-OH and 7-OH of myricitrin and rutin, 5-OH, 6-OH and carboxylic group of baicalin, was determined from the results of pH titration curve of an aqueous solution of the pigments with NaOH. The sorption isotherms for the pigments on silk were determined at 35, 45 and 55°C (pH3). All of the sorption isotherms obtained were linear. By the results, the thermodynamic parameters for the sorption process of the pigments on silk from aqueous solutions were estimated. 1) Faculty of Home Economics, Kyoto Women's University, 35 Kitahiyoshi-cho, Imakumano, Higashiyama-ku, Kyoto 605; 2) Faculty of Home Economics, Tokyo Kasei University, 1-18-1 Kaga, Itabashi-ku, Tokyo 713.

Key words: myricitrin, rutin, baicalin, solubility in water, dissociation constant, sorption isotherm on silk

ヤマモモ (*Myrica rubra*) の樹皮, エンジュ (*Sophora japonica*) のつぼみ, コガネバナ (*Scutellaria baicalensis*) の根などは我が国や中国で古くから用いられてきた染材で, いずれもアルミ媒染で絹を黄色に染める。これらの染材の主成分色素はフラボンまたはフラボノール色素に属し, それぞれミリセチン-3-O- α -L-ラムノシド, ケルセチン-3-O- β -ルチノシド (ラムノシルグルコシド) およびバイカレイン-7-O- β -D-グルコシドであることが知られている (三橋ら, 1985)。これらの色素の化学的性質については植物色素の立場から種々の検討が行われており, すでに多くの知見が得られている (林, 1988)。本研究では, これらの知見を踏まえて, まずこれらの色素の水に対する溶解度, 分子中の酸性基の解離定数を決定し, ついで色素の絹に対する収着

等温曲線を決定して, 色素の絹に対する収着挙動を明らかにすることを試みた。なお, これらの色素の絹に対する収着等温曲線については, すでに清水ら (1983) の報告があるが, 本研究では色素の水に対する溶解度, 酸性基の解離定数などの基礎的知見に基づいて, より詳細な検討を行った。

材料と方法

色素の抽出: 色素の抽出材としては染色用として市販されている, ヤマモモの樹皮, エンジュのつぼみ, コガネバナの根 (いずれも田中直商店) を用いた。ヤマモモおよびエンジュからの色素の抽出は服部・林 (1931) の方法に従い, 材料の5倍量の40% エタノール水溶液で沸騰, 5時間抽出し, 熱ろか後, ろ液をロータリーエバポレータで減圧下, 40°Cで濃縮し, 得られた粗色素を水から3回再結晶した。このような方法でルチンは3水和物として得られる。コガネバナの根からの抽出はSHIBATAら (1923) の

1) 〒606 京都市東山区今熊野北日吉町 35

2) 〒173 東京都板橋区加賀 1-18-1

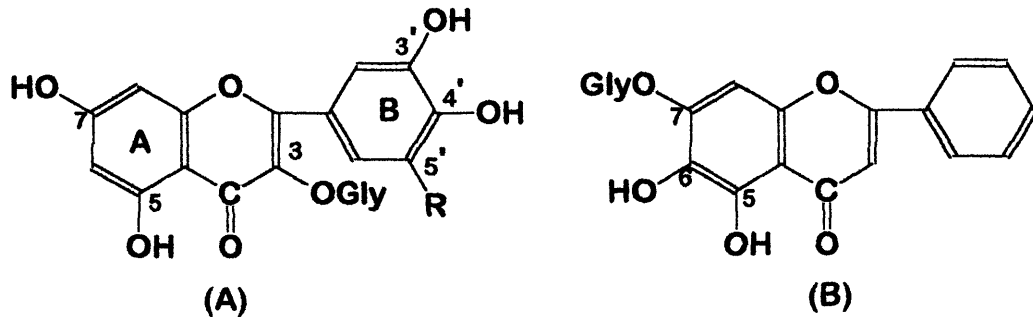


Fig. 1. Structures of flavone and flavonol pigments.
 (A) myricitrin: R=OH, Gly=rhamnoside, rutin: R=H, Gly=rutinoside.
 (B) baicalin: Gly=glucuronide.

方法に従い、材料の10倍量の50%エタノール水溶液で沸騰、3時間抽出し、熱ろか後、塩酸を加えて1%溶液とし、1昼夜放置して生じる粗色素をろ過して、メタノールから3回再結晶した。このような方法でバイカリンは1水和物として得られる。得られた色素はいずれも、減圧下、常温で乾燥し、標品(フナコシ薬品)と紫外吸収スペクトルを比較して、完全に一致することを確かめた。色素の紫外吸収スペクトルの測定には日立分光光度計200-10およびU-3500を使用した。また実験に用いた試薬類は市販品(スペクトル測定用、特級または1級)をそのまま使用した。

色素の水に対する溶解度：密栓したL字管中で色素を水とふりまぜながら、恒温槽中、所定温度で2日間放置後、保温下に5G-ガラスフィルターで吸引ろ過し、紫外吸収スペクトルを測定して分光学的方法で濃度を決定した。

色素水溶液のpH 滴定曲線：電位差自動滴定装置AT-118型(京都電子)を使用し、窒素雰囲気下、25°C、支持電解質として過塩素酸ナトリウム(10⁻¹mol/l)を含む色素水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。

色素の絹に対する平衡収着量と吸尽率：紫外吸収スペクトル測定用広域緩衝溶液でpHを3に調整した所定濃度の色素水溶液40mlに、精秤した絹布0.5~1gをL字管にとり、密栓して所定温度の恒温槽中でふりまぜながら所定時間放置し、収着前後における色素溶液の濃度を分光学的方法で決定して、平衡収着量を求めた。平衡到達に要する時間は35、45および55°Cでそれぞれ5、3および2時間程度であった。また、吸尽率は、浴初濃度をミリシトリン、バイカリンは5×10⁻⁴mol/l、ルチンは2×10⁻⁴mol/

lとし、浴比1:20、45°C、3時間の条件で、平衡収着量の場合と同様にして測定した。なお、絹布の絶乾重量は、ピストル型乾燥機で減圧下、100°C、8時間乾燥して求めた。吸尽率および平衡収着量の測定には、試験用絹羽二重(たて糸27D、2本引き揃え、よこ糸27D、3本引き揃え、重量53.6g/m²、厚さ0.062mm、色染社)を、マルセル石けんで(対繊維20%)浴比1:40、1.5時間沸騰処理し、0.1%炭酸ナトリウム水溶液で数回洗った後、水洗、さらに0.6%酢酸酢溶液に1昼夜、常温で浸漬して、水洗、乾燥したものを使用した。

結果と考察

ミリシトリン、ルチンおよびバイカリンの構造式をFig.1に示した。Fig.1では、ベンズイル系およびシナモイル系のベンゼン環をそれぞれA環およびB環として示した。

色素の水に対する溶解度

色素の水に対する溶解度を25、35および45°Cで決定した。結果をTable 1に示す。いずれの色素も配糖体であるが、水に対する溶解度は比較的小さく、測定温度範囲では10⁻⁴mol/lのオーダーであった。

Table 1. Solubility of the pigments in water (10⁻⁴mol/l).

Temp.(°C)	myricitrin	rutin	baicalin
25	2.68	0.614	3.85
35	3.95	1.37	6.23
45	6.43	2.53	7.35

色素中の酸性基の解離定数

所定濃度の色素水溶液（ミリシトリン，バイカリン： 10^{-4} mol/l，ルチン： 0.5×10^{-4} mol/l）を水酸化ナトリウムで滴定（ 25°C ）して pH 滴定曲線を決定し，得られた結果から上野（1975）の方法に従って，色素中の酸性基の解離定数を求めることを試みた。

フラボン，フラボノール類で，B環の4'-位に水酸基をもつものは強アルカリに不安定であり，とくに3'-，4'-位に水酸基をもつものはさらに不安定である。しかし，3-，7-，4'-位の水酸基は他の位置のものに比べて酸性が強く，pH 9 くらいまでで解離することが知られている（林，1988）。そこで，ミリシトリンおよびルチンは pH 9 くらいまでの範囲で pH 滴定曲線を決定した。ミリシトリンおよびルチンはいずれも，3-位の水酸基は糖が結合しているので，測定対象となるのは，7-，および4'-位の2つの水酸基である。ミリシトリンの pH 滴定曲線の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から明らかのように，pH 8.5 くらいまでで色素1モル当たり2モルの水酸化ナトリウムが消費される。ルチンについても同様な結果が得られた。

いま，ミリシトリンおよびルチンでは，7-および3'-位の2つの水酸基の解離のみが同時平衡として存在し，他の水酸基の解離平衡とは分離して取り扱えるものとする，これらの色素は二塩基性酸 H_2A と考えることができる。そこで下のような2段の逐

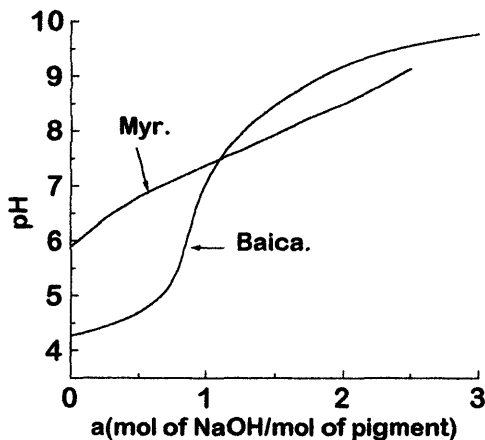
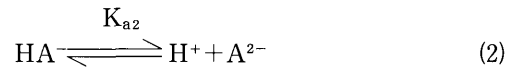


Fig. 2. Titration curve of aqueous solution of myricitrin and baicalin with NaOH (myricitrin concentration: 1×10^{-4} mol/l, baicalin concentration: 1×10^{-4} mol/l, NaClO_4 : 1×10^{-3} mol/l, 25°C). Myr.: myricitrin, Baica.: baicalin.

次解離平衡が成立するものとし，



それぞれの解離定数を K_{a1} および K_{a2} とする。また，測定対象溶液中の全色素濃度を C_L ，色素1モル当たりに加えられたアルカリのモル数を a とすると，物質収支および電気的中性の条件から次式(3)が得られる。ただし， $[\text{H}^+]$ および $[\text{OH}^-]$ はそれぞれ，水素イオンおよび水酸化物イオン濃度 (mol/l) を表す。

$$\begin{aligned} & (K_{a2}/[\text{H}^+]) \{ (2-a)C_L - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \} \\ & - ([\text{H}^+]/K_{a1}) (aC_L + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \\ & = aC_L + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - C_L \end{aligned} \quad (3)$$

(3)式で K_{a1} および K_{a2} 以外は，すべて各測定点のデータから求めることができる値である。ただし， C_L については滴定に伴う体積増加による希釈効果を考慮しておく必要がある。

以上のことから，最小限2つの測定点のデータがあれば，(3)式から二元一次連立方程式を立てることによって，その解として K_{a1} ， K_{a2} を求めることができる。連立方程式を立てるに当たっては，2つの測定点として， $a = 0.5$ および 1.5 を選んだ。

バイカリンはB環に水酸基をもたないため，強アルカリにも安定であり，pH 10 くらいまでの範囲で滴定を行った (Fig. 2)。この pH 範囲で色素1モル当たり3モルの水酸化ナトリウムが消費される。バイカリンは，7-位の水酸基に結合しているグルクロン酸中にカルボキシル基が存在するので，このカルボキシル基および，5-，6-位の2つの水酸基が測定の対象となる。そこで，バイカリンは三塩基性酸 H_3A として取り扱い，上と同様にして三元一次連立方程式を立て，その解として K_{a1} ， K_{a2} および K_{a3} を求めた。なお，測定点としては， $a = 0.5$ ， 1.5 および 2.5 の3つを選んだ。ミリシトリン，ルチン，バイカリンについて得られた解離定数の値を Table 2 に示した。

求めた K_{a1} ， K_{a2} ， K_{a3} がそれぞれフラボノールおよびフラボンのどの位置の水酸基に対応するかは次のようにして判断した。

ミリシトリン，ルチンは，種々の pH で紫外-可視吸収スペクトルを測定し，その結果から，7-位と

Table 2. Dissociation constant of some acidic groups in the pigments (25°C).

myricitrin	rutin	baicalin
1.6×10^{-7} (4'-OH)	2.0×10^{-7} (4'-OH)	5.3×10^{-5} (-COOH)
1.3×10^{-8} (7-OH)	6.2×10^{-9} (7-OH)	3.0×10^{-9} (6-OH)
		8.2×10^{-11} (5-OH)

4'-位の2つの水酸基のうち、どちらが酸性が強いかを考察した。Fig. 3に例としてミリシトリンの紫外可視吸収スペクトルの測定結果(色素濃度： 10^{-4} mol/l, 紫外スペクトル用広域緩衝溶液中)を示した。フラボノール類は240-400 nmに2つの極大吸収を示すが、通常280-400 nm (Band I)に見られるものはB環を含むシナモイル系に、また240-280 nm (Band II)に見られるものはA環を含むベンズイル系に由来するとされている(林, 1988)。溶液のpHを4から6に上げると、Band Iは大きく長波長側へシフトし、pH 6付近ですでに4'-位の水酸基が解離することを示している。一方、pH 8では、330 nmに新しい極大吸収が認められるようになるが、この吸収は7-位の水酸基の解離に対応するとされている(林, 1988)。したがって、7-位の水酸基は4'-位のそれに比べて酸性が弱いと考えられる。ルチンの吸収スペクトルについても同様な結果が得られたので、ミリシトリン、ルチンいずれの場合も、 K_{a1} は4'-位の水酸基に、 K_{a2} は7-位の水酸基に対応すると結論した。

一方、バイカリンの場合、 K_{a1} はグルクロン酸のカルボキシル基に対応することは明かである。5-, 6-位の2つの水酸基の酸性の強さを色素の化学構造から考えると、前者はペリ位のカルボニル基と強く水素結合するため、後者に比べて酸性が弱いと考えられる。したがって、 K_{a1} 、 K_{a2} および K_{a3} はそれぞれ、グルクロン酸のカルボキシル基、フラボン骨格の6-および5-位の水酸基に対応すると結論した。

Table 2に見られるように、ミリシトリン、ルチンの4'-, 7-位の水酸基は比較的酸性が強く、バイカリンの5-, 6-位のそれは酸性が弱い。ミリシトリン、ルチンの5-位の水酸基の解離定数は滴定曲線の結果から直接求めることはできなかったが、バイカリンのそれと同程度のものと推定される。

色素の収着等温曲線

色素の収着等温曲線を決定するに先立ち、色素の

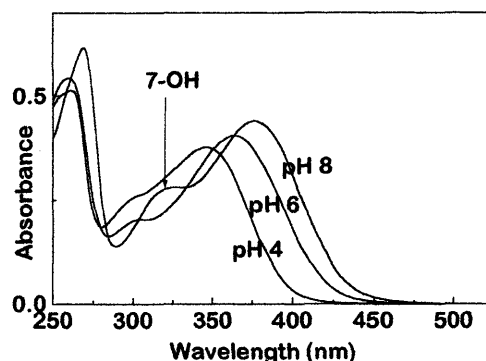


Fig. 3. Ultraviolet spectra of myricitrin in water at various pH's.

吸尽率に及ぼす pH の影響を 45°C で調べた。ルチンおよびバイカリンについて得られた結果を Fig. 4. (A) および (B) に示した。ミリシトリンについてもルチンと同様な結果が得られたが、図は省略する。まず、ルチンについてみると、吸尽率は浴の pH に強く依存し、pH が低下するにつれて吸尽率は急激に増加

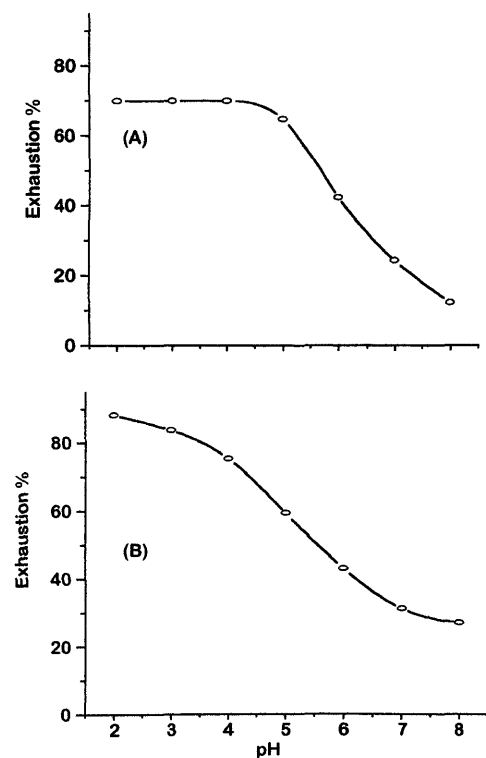


Fig. 4. Variation of exhaustion of the pigments with pH (45°C). (A): myricitrin (B): baicalin.

する。しかし、pH 4 以下では吸尽率にほとんど差は認められない。前項の Table 2 の結果から種々の pH における色素の解離状態を計算してみると、ルチンおよびミリシトリンは pH の低下につれて解離した色素の割合は急激に減少し、pH 5 では全色素の 2.5% が解離するに過ぎず、pH 4 では全色素が完全に非イオンとして存在する。

一方、バイカリンについてみると、吸尽率は pH の低下につれて急激に増加するが、ルチン、ミリシトリンの場合と異なり、pH 4 以下においてもなお緩やかに増加する。同様に色素の解離状態を計算してみると、バイカリンは、配糖体の糖中にカルボキシル基をもつため、pH 4, 3 および 2 においても、それぞれ、なお全色素の 35, 5 および 2% 程度が解離している。

以上のような結果は、色素の解離の程度が吸尽率に密接に関係することを示しており、浴中の未解離の色素が絹に収着することを強く示唆する。また、いずれの色素においても、絹の等電点 (pH 4 付近) 前後において、吸尽率に顕著な変化は認められず、絹の荷電状態が吸尽率に影響を及ぼすことはないと考えられる。

次に、各色素の絹に対する収着等温曲線を、35, 45 および 55°C で決定した。浴の pH は 3、色素濃度範囲は各色素の水に対する飽和溶解度 (35°C) の 1/2~1/3 とした。また、予め染色期間中における色素の分解を調べるため、色素溶液を、45°C、3 時間 (pH 3) 放置し、放置前後における極大吸収の吸光度を測定した。その結果、B 環に 3 つの水酸基をもつミリシトリンは 3% 程度の低下を示したが、ルチン、バイカリンでは低下は認められなかった。そのため、染色期間中における色素の分解は無視して取り扱い

を行った。ミリシトリンの染色等温曲線の結果を Fig. 5 に示した。ルチン、バイカリンの結果は省略したが、得られた等温曲線はいずれも Fig. 5 に見られるような直線型であった。清水ら (1983) は、ミリシトリン、ルチン、バイカリンについて絹に対する染色等温曲線を決定し、いずれもラングミュア型となるとしており、本研究の結果と一致しない。不一致の理由は明かでないが、前項の Table 1 の色素の水に対する溶解度の結果からすれば、清水ら (1983) の浴中色素濃度範囲は飽和溶解度以上にとられている。

次に、浴中の電解質が色素の収着量に及ぼす影響を見るため、塩酸で pH を 3 に調整し、食塩を添加して浴中電解質濃度を種々に変化させ、色素の収着量 (45°C) を調べた。バイカリンについて得られた結果を Fig. 6 に示した。ミリシトリン、ルチンについても同様な結果が得られたが、図は省略する。Fig. 6 から明かなように、電解質の添加によって収着量はわずかに増加する傾向が認められるが、その影響はわずかなものに過ぎない。収着量の増加は、電解質の添加により、溶液相の色素の活動量が増すためと考えられる。

以上述べた結果は、いずれも、収着等温曲線が直線型を示すことと矛盾しない。

つぎに、得られた収着等温曲線の結果に MCGREGOR (1972) の一般化された収着理論を適用して、色素の収着挙動を熱力学的に記述することを試みた。この理論は、分子またはイオンの繊維に対する収着平衡を、溶液相および繊維相間の分配平衡として取り扱うもので、繊維相が均一系で、等ポテンシャルであることが仮定されている。収着される物質が非イオンである場合は次式が成立し、収着等

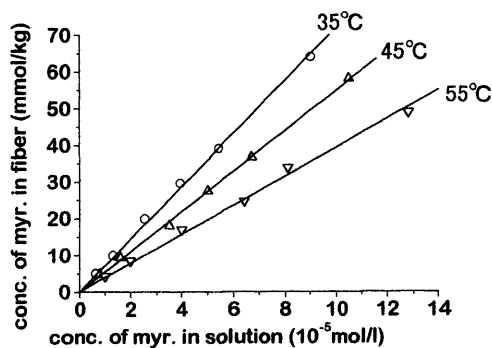


Fig. 5. Sorption isotherms of myricitrin on silk at various temperatures (pH 6)

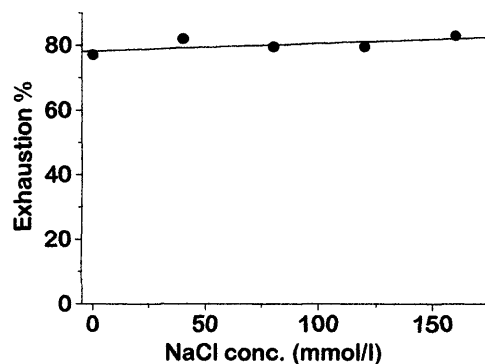


Fig. 6. Effect of NaCl on the exhaustion of bath (baicalin, pH 3, 45°C).

温曲線は直線型となる。

$$f_r[S_r] = Kf_s[S_s]V \quad (1)$$

$$A^\circ = RT \ln K \quad (2)$$

ここで, $[S_r]$ および $[S_s]$ はそれぞれ繊維相および溶液相の色素濃度 (mol/kg および mol/l), f_r および f_s は繊維相および溶液相の色素の活量係数, K は分配定数, V は水で十分膨潤した状態の繊維の含水量 (l/kg), A° は色素の繊維に対する標準親和力, R は気体定数, T は絶対温度である。

繊維相および溶液相の色素の活量係数, 繊維の吸着有効体積を的確に評価することは一般に困難であるので, 吸着物質がイオンである場合には, (f_s/f_r) V をパラメータとして取り扱い, 実測の吸着等温曲線をもっともよく説明できるよう, その値を見積もることが一般的に行われている (TSIMBOUKIS, PETROPOULOS 1979)。しかし, 吸着される物質が非イオンである場合にはこのような取り扱いはできない。そのため本研究では, (f_s/f_r) を 1 と仮定し, 相対湿度 100% 付近における絹の水分率 (25°C) の値から V を 0.36 (l/kg) と見積もった。このような仮定のもとに, 吸着等温曲線の結果から式(1)および(2)を用いて各色素の分配定数 K および標準親和力 A° を求め, さらに次式(3)および(4)を用いて吸着熱 ΔH° および吸着エントロピー $-\Delta S^\circ$ を求めた。得られた結果を Table 3 に示す。

$$\Delta H^\circ = -R[\ln K/d(1/T)] \quad (3)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - A^\circ)/T \quad (4)$$

Table 3 の結果からみると, ミリシトリン, ルチンに比べて分子中の水酸基の数の少ないバイカリンの親和力をもっとも大きく, また吸着熱をもっとも大きい。バイカリンは糖中にカルボキシル基をもつが, すでに述べたように, pH 3 では全色素の 95% が未解離の状態で存在するので, カルボキシル基の吸着

Table 3. Thermodynamic parameters for the sorption of the pigments on silk from aqueous solutions (pH3).

	myricitrin	rutin	baicalin
A° (kJ/mo 1,45°C)	13.38	12.68	15.52
ΔH° (kJ/mol)	-24.3	-27.6	-31.8
ΔS° (J/deg.mol)	-34.7	-47.3	-44.4

A° : affinity, ΔH° : heat of sorption, S° : entropy of sorption.

量に及ぼす影響は少ないと考えられる。

一方, ミリシトリンとルチンを比較すると, 水酸基の数が 1 個多いミリシトリンの方がわずかに親和力が大きくなっているが, Table 3 から明らかなように, これは吸着熱ではなく, 吸着エントロピーの寄与によるものである。ルチンは配糖体が二糖であるのに対し, ミリシトリンは単糖であり, このような糖の差異が吸着エントロピーに影響しているのかも知れない。

摘 要

フラボノール色素のミリシトリンおよびルチン, フラボン色素のバイカリンの水に対する飽和溶解度, 色素分子中の酸性基の解離定数, 色素の絹に対する吸着等温曲線を決定し, 浴中の色素の解離状態を考慮して絹に対する吸着挙動を考察した。

いずれの色素も直線型の吸着等温曲線を示すこと, また色素の吸尽率が浴 pH の低下とともに急激に増加することや, 電解質の添加によって吸尽率がほとんど変化しないことを併せ考えて, 絹に吸着されるのは浴中の未解離の色素であると結論した。また, 吸着等温曲線の結果に MCGREGOR の吸着理論を適用して熱力学的な取り扱いを行った。

文 献

- 服部静夫・林 孝三 (1931): ミリシトリンの構造. 日本化学会誌, **52**, 193-196.
- 林 孝三編 (1988): 植物色素 (増訂第 2 版). pp. 176-180, 養賢堂, 東京.
- MCGREGOR, R.: Ionizable groups in fibers and their role in dyeing. An examination of the sorption of anionic dyes by cellulosic fibers and film, *Textile Res. J.*, **42**, 536-552.
- 三橋 博・田中 治・野副重男・永井正博編 (1985): 天然物化学. p.206, 南江堂, 東京.
- SHIBATA, K., IWATA, S. and NAKAMURA, M. (1923): Untersuchungen über das Baicalin, eine neue Flavon-Glucuronsäure-Verbindung aus den Wurzeln von *Scutellaria Baicalensis*. *Acta Phytochim.*, **1**, 105-139.
- 清水慶昭・清水久美子・木村光雄 (1983): フラボン系天然染料の絹に対する染色と媒染機構. 日蚕雑, **52**, 226-232.
- TSIMBOUKIS, D. G. and PETROPOULOS, M. (1923): Behavior of simple ions in the system cellulose-anionic dye-simple electrolyte. *J. C. S. Faraday*

I, **75**, 705-716.

上野景平編(1974)：キレート化学(6)；フラボン，フ

ラボノール色素の絹に対する収着挙動。錯体化学
実験法 II. pp.8-20, 南江堂, 東京.