

反射分光分析法による文化財染織品に用いられた天然染料の同定

佐々木良子¹⁾・佐藤昌憲¹⁾・肥塚隆保¹⁾・河合貴之²⁾・前川善一郎²⁾・佐々木健²⁾

1. はじめに

文化財染織品には、多様な彩色が施され、その色調が現在も尚残っているものもある。日本では伝世品として正倉院と法隆寺の宝物である染織品が有名であり、色彩もきわめて鮮やかなまま残っているが、それより古い時代の遺物では、一般に繊維自身が著しく劣化し、色彩が明瞭に残っている場合は希である。このような文化財染織品に用いられている染料については、従来は染色専門家の肉眼による観察或いは、簡単な化学分析で推定されてきた(木村:1990, 山崎:1985, 吉岡:1979)。近年における機器分析法の著しい発展によって、非破壊的な方法での分析が可能な場合や、極めて微量の試料採取で分析が可能な場合があり、色素や顔料の同定に関して成果が得られるようになってきた(下山・野田:1977, 松田:1997)。

筆者らは以前より、文化財染織品について、顕微フーリエ変換赤外分光光度計(顕微赤外分光法)を用いて材質分析を行なうと共に、種々の分析化学的手法を用いて、染料の同定を試みている(佐藤・佐々木・肥塚:1997, 佐々木・佐藤・肥塚:1997a)文化財を扱う場合、分析は出来るだけ非破壊法で行うことが望まれる。出土繊維品の染料分析に関しては、多くの場合遺存状況が悪いため繊維材質自身が著しく劣化しており、表面から染料同定に有用な情報を得ることは困難である。伝世品等で褪色が少ない場合でも、経年変化で色調が変化していたり、製作時に媒染剤による色調の調整を行なっている場合は、繊維表面に残存する染料分子の同定を行うことが困難な場合が多い。しかし、保存状態のよい伝世品の場合には、織物の表面で直接反射スペクトルが測定できる場合がある(佐々木・佐藤・肥塚:1997b, 佐々木・佐藤・肥塚:1997c, 河合・前川・佐々木・佐藤:1999)。今回、文化財の染料分析法として、反射法による可視吸収スペクトルと三次元蛍光スペクトル法の有用性を検討し、保存状態のよい伝世品試料について主に非破壊法で、用いられた染料の同定を行った。(佐々木・佐藤・高妻:1999)。

2. 実験

現代の絹を天然染料で染めたもの、及び、伝世品組紐(山岡)の染料を分析した。

¹⁾ 奈良国立文化財研究所 〒630-8577 奈良市二条町2-9-1

²⁾ 京都工芸繊維大学工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

キーワード: 文化財染織品 (textile as cultural properties),

反射スペクトル (reflection spectrum), 天然染料 (natural dye)

染料の分析は非破壊的に反射スペクトル（日立製U-3500型紫外・可視自記分光光度計（積分球付き））及び三次元蛍光スペクトル（日立製F-4500型蛍光光度計）を測定することにより行なった。更に、極少量の染料を溶媒抽出して分析を行なう方法は破壊的分析法であるが、得られた溶液の紫外・可視吸収スペクトル、三次元蛍光スペクトル、キャピラリー電気泳動（大塚電子製CAPI-3200型マルチチャンネルキャピラリー電気泳動システム）、高速液体クロマトグラフィー（Waters製600E型送液システム及び991J型フォトダイオードアレイ検出器）により染料を同定した。なお、本文中で用いている「反射スペクトル」は、全て装置内で自動的に反射率を吸光度に換算してスペクトルの縦軸を表現している。これは溶液の吸収スペクトルと吸収極大波長を比較するためである。

反射法においては、現代の天然染料を用いて染色した色糸を標品とした。また、溶媒抽出法では染料または色素分子を有機溶媒に溶かして標品とした。このような標品と得られたスペクトルの比較によって同定を行った。

またテクノス製Trex650型エネルギー分散型微焦点蛍光X線元素分析装置により媒染剤として用いられた可能性のある金属元素の定性分析を行なった。

3. 結果と考察

繊維に染色したままの試料から得られる反射スペクトルは、抽出溶液の吸収スペクトルと比較する際に考慮しておかなければいけない点が以下に説明するようにいくつか考えられる。

3-1. 繊維の影響

まず、繊維自身に由来する反射スペクトルを考慮する必要がある。例えば、絹の反射可視吸収スペクトルではその影響が測定波長領域外になるが、反射蛍光スペクトルでは260nmで励起したときに330nm

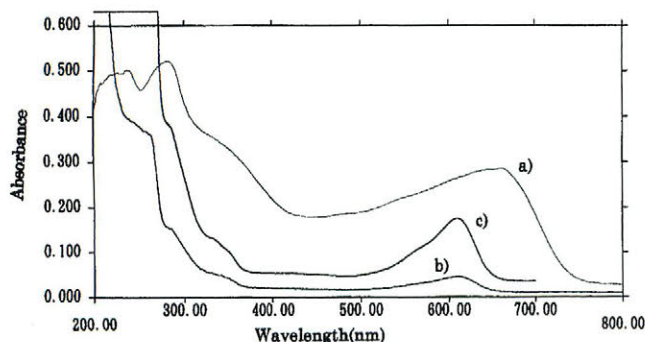


図1 インジゴの可視スペクトル

- a) 藍染めの絹布（反射）、b) 藍染めの絹布のDMF抽出溶液、
c) 市販のインジゴのDMF溶液

Fig. 1 Visible absorption spectra of indigo

- a) Modern silk fabric dyed with indigo (Reflection method)
b) Extracted DMF solution from modern silk fabric dyed with indigo
c) DMF solution of synthesized indigo

付近に絹自身の蛍光が観察される。また、現代の染織品を参照に用いる場合、蛍光性漂白剤による蛍光に関する注意が必要である。

次いで、繊維分子と染料の色素分子との相互作用の影響である。染色した色素の分子同士が無関係に存在しているとは考えにくい。この相互作用が色素分子の発色に影響を及ぼしているかいないかを確認する必要がある。そこで、藍染を例に、反射法と抽出法で得られるスペクトルを比較した（図1）。図に示すとおり、同じインジゴ分子の



写真1 紅花とキハダで重ね染めをした絹布（現代）
Photo.1 Modern silk fabric dyed with Safflower
and Amur cork tree



写真2 アルミ、銅、鉄を媒染剤に用いたスオウ染めの
絹布（現代）
Photo.2 Modern silk fabric dyed with Brazilwood
using Al, Cu or Fe as mordant

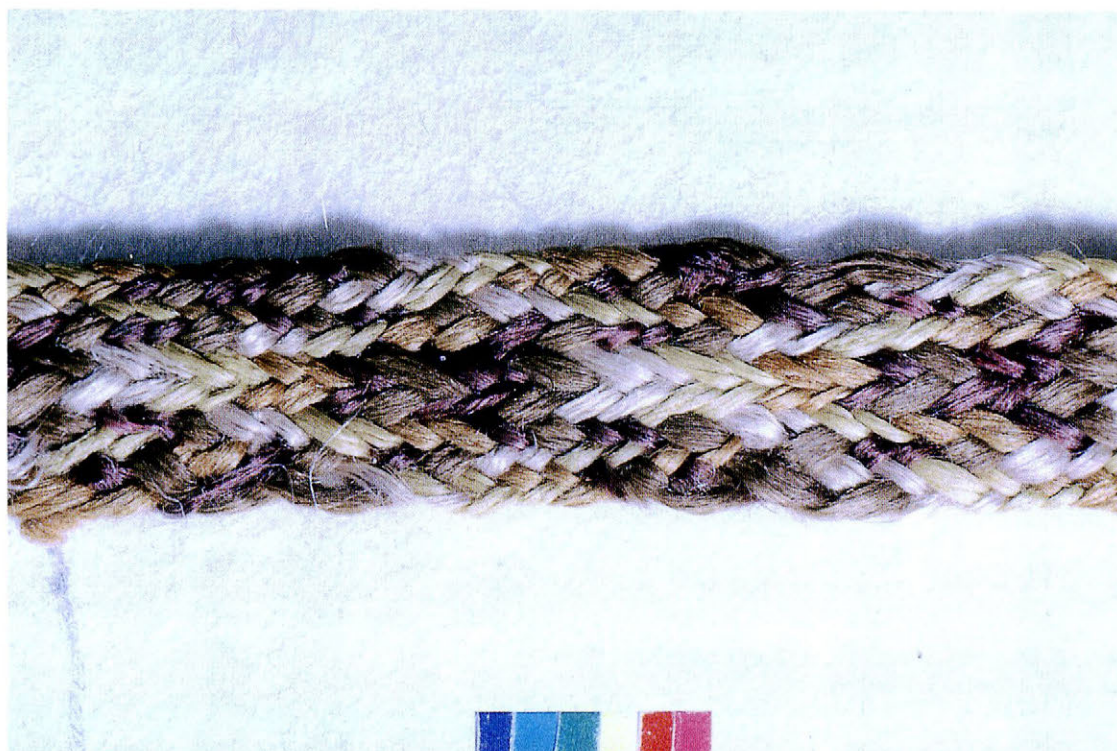


写真3 伝世品組紐（山岡氏(道明)より提供）
Photo.3 Inherited braid donated by Mr. Yamaoka (Domyou)

可視吸収スペクトルを測定をしているにもかかわらず、藍染した絹の反射スペクトルの吸収極大は、明らかに藍染の絹から染料を抽出したDMF溶液の吸収スペクトルや、インジゴそのもののDMF溶液の吸収スペクトルの吸収極大より、長波長側にシフトしている。この原因については明らかではないが、繊維と色素分子が何らかの相互作用をしているものと考えられる。現在のところ他の天然染料でこのような大きなスペクトルのシフトはみられていないが、反射スペクトルを用いた染料の同定にあたって、参照スペクトルとして吸収スペクトルを用いることが必要であることが示された。

3-2. 重ね染めの影響

さらに、染色技法としての重ね染めの問題が考えられる。重ね染めの場合、反射可視吸収スペクトルでは複数の色素分子のスペクトルが各々の強度比で足し合わされたスペクトルが得られる。また反射蛍光スペクトルでも、用いられた色素分子に蛍光を発する性質のものが複数ある場合には両者が混じり合った蛍光が観測される。

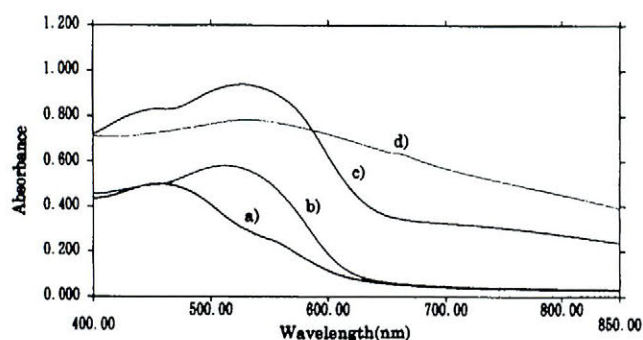


図2 紅花とキハダで重ね染めをした絹布（現代）の反射可視スペクトル

- a) 紅花とキハダで重ね染めをした絹布
- b) 紅花染めをした絹布
- c) キハダ染めをした絹布
- d) スペクトルa)からスペクトルb)を引いた差スペクトル

Fig. 2 Visible reflection spectra of modern silk fabric dyed with Safflower and Amur cork tree

- a) Dyed with Safflower and Amur cork tree
- b) Dyed with Safflower
- c) Dyed with Amur cork tree
- d) Difference spectrum, (a)-(b)

例えば、キハダと紅花で重ね染めをした絹布の分析例を示す（写真1）。染色した絹をそのまま、積分球付き分光光度計により、反射法で可視スペクトルを測定した（図2（a））。紅花或いはキハダ単独で染めた絹布の可視スペクトル（それぞれ図2（b）および（c））と比較すると、重ね染めした絹布のスペクトルで紅花由来のピークのみが確認できた。更に重ね染めをした絹布の可視スペクトルから紅花のスペクトルを差し引いたところ、キハダ由来のピークが確認できた。このように重ね染めの場合でも、スペクトルを解析することによって、二種類のスペクトルを同定できる可能性がある事が示された。

3-3. 反射スペクトルに与える媒染剤の影響

染色技法として媒染剤の使用は当然考えられる。媒染剤中の金属と染料の色素分子がキレートを作ることにより色調の調整が行われているのであるから、抽出してこのキレート剤をはずさない限り、無媒染のものと全く同じ反射スペクトルが得られるとは考えにくい。

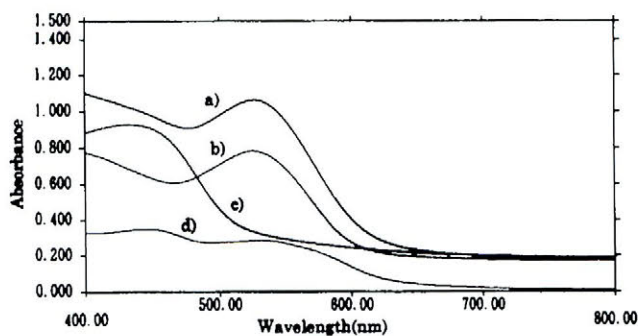


図3 アルミ、銅、鉄を媒染剤に用いたスオウ染めの絹布（現代）の反射可視スペクトル

a) 媒染剤無し, b) アルミ媒染, c) 銅媒染, d) 鉄媒染

Fig. 3 Visible reflection spectra of modern silk fabric dyed with Brazilwood using Al, Cu or Fe as mordant

a) Without mordant, b) Al mordant, c) Cu mordant, d) Fe mordant

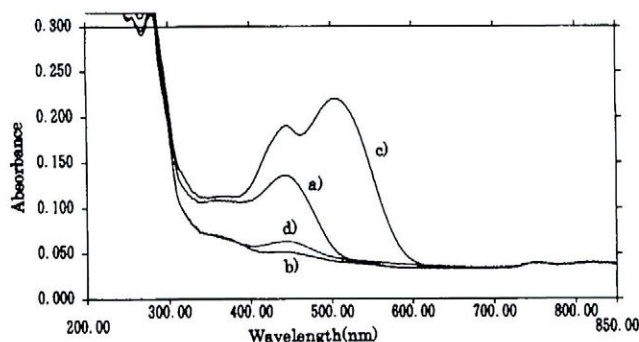


図4 アルミ、銅、鉄を媒染剤に用いたスオウ染めの絹布（現代）からのメタノール抽出液のUVスペクトル

a) 媒染剤無し, b) アルミ媒染, c) 銅媒染, d) 鉄媒染

Fig. 4 UV spectra of extracted methanol solution from modern silk fabric dyed with Brazilwood using Al, Cu or Fe as mordant

a) Without mordant, b) Al mordant, c) Cu mordant, d) Fe mordant

そこで現代の天然染料のスオウを用いて、媒染剤の影響を調べた（写真2）。スオウ染めの絹布の色調は媒染剤によってかなり異なり、反射可視スペクトルも、媒染剤による色調の変化に対応した結果が得られた（図3）。従って反射吸収スペクトルでスオウを同定する際に注意が必要である。しかしながら、これらの絹から染料を溶媒で抽出した後、吸収スペクトルを測定すればスオウは確実に同定できる（図4）。

上記のスオウ染めの絹について反射蛍光スペクトルを測定したところ、媒染剤の影響が顕著にみられた（図5）。銅や、鉄などの遷移金属イオンを媒染剤に用いた場合にはその金属の消光作用により、色素分子の蛍光強度が大きく減少したが、アルミニウムのような軽金属イオンを媒染剤とした場合は無媒染と同様の蛍光スペクトルが観測された。これらの結果から反射蛍光スペクトルも染料の同定に有効な手法であるが、媒染剤の共存に関して非常に注意を要することを示している。

もちろん染料の種類によっては、媒染剤の存在が色素分子の染着力に影響を与えても色素分子の発色団に影響をあまり与えない場合もあるので、全ての染料についてスオウのような現象が起こるわけではない。

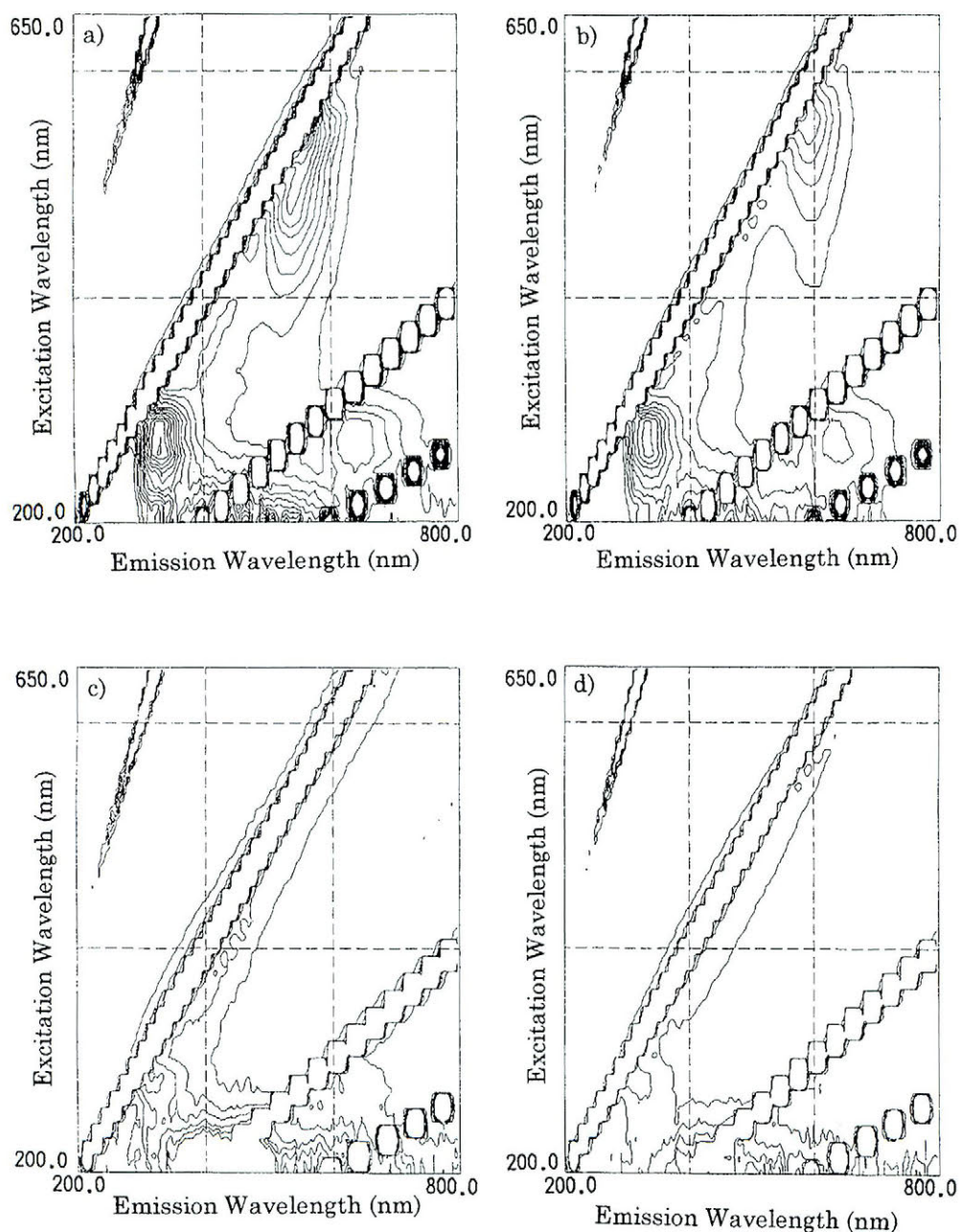


図5 アルミ、銅、鉄を媒染剤に用いたスオウ染めの絹布（現代）の反射三次元蛍光スペクトル
a) 媒染剤無し、b) アルミ媒染、c) 銅媒染、d) 鉄媒染

Fig. 5 Reflection 3-dimensional fluorescence spectra of modern silk dyed with Brazilwood using Al, Cu or Fe as mordant

a) Without mordant, b) Al mordant, c) Cu mordant, d) Fe mordant

3-4. 伝世品組紐の染料分析

上記の知見を基に実際の文化財染織品の例として伝世品の組紐を試料として用いた。分析はまず非破壊的に反射分光法を用いて行い、次いで抽出法により染料を溶媒で抽出した後行った。

この伝世品組紐は、桃色系、黄色系、橙色系、赤褐色系、紫系の5色が用いられていた(写真3)。色調を詳しく観察したところ、各色は曙、黄椽、代赭、黄蘗、葡萄鼠の色に近いことがわかった(長崎:1996)。

a) 桃色系の糸(曙色)

退色が著しく、反射法でも抽出法でも紫外可視吸収法や蛍光分析法により有意なスペクトルを得る事ができなかった。

b) 黄色系の糸(黄椽色)

黄色系の糸は、非常に明瞭な色彩が残存しており、糸表面の三次元蛍光スペクトルを非破壊的に反射法で測定したところ(図6)、350nmと455nmで励起した時に520nmに強いベルベリン分子に特有の蛍光が観察され、ベルベリンが色素分子であることが示された。更に絹糸に含まれる色素をメタノールを用いて抽出し、高速液体クロマトグラフィー及びキャピラリー電気泳動法で分析したところ(図7、8)、いずれの方法でも標品のベルベリンと保持時間、及び吸収スペクトルが一致し、ベルベリンが色素成分

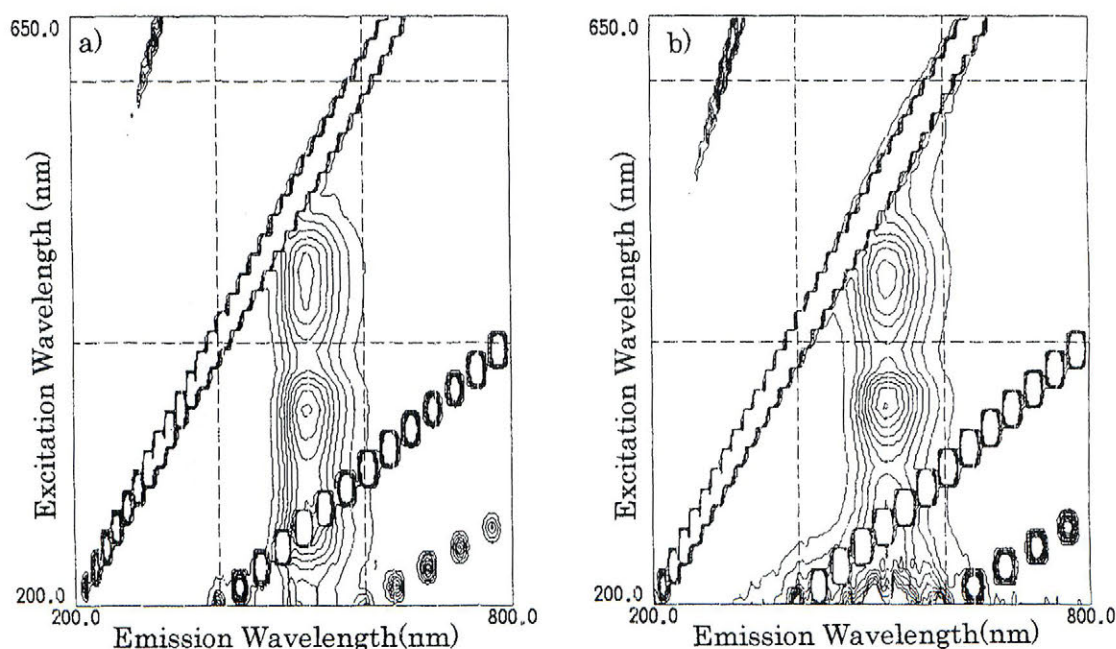


図6 伝世品組紐の黄椽色の糸の反射三次元蛍光スペクトル

a) キハダ染め絹布, b) 黄椽色の糸

Fig. 6 Reflecting 3-dimensional fluorescent spectra of the curry-yellow colored thread of inherited braid
a) Silk fabric dyed with Amur cork tree
b) Curry-yellow colored thread

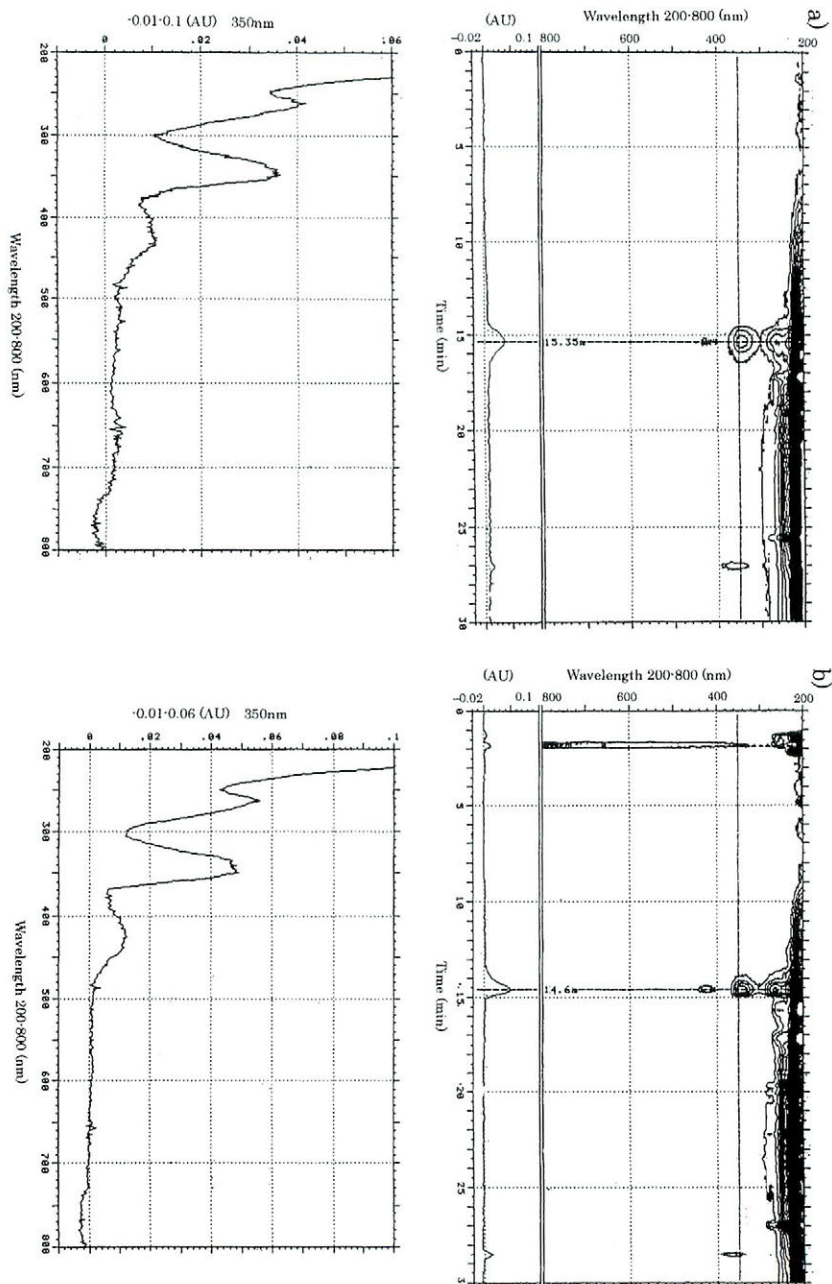


図7 伝世品組紐の黄椽色の糸からのメタノール抽出液のHPLC

a) キハダ染め絹布, b) 黄椽色の糸

Fig. 7 HPLC chromatograms of extracted methanol solution from the curry-yellow colored thread of inherited braid

a) Silk fabric dyed with Amur cork tree,

b) Curry-yellow colored thread of inherited braid

Experimental Condition;

Column: ODS(150mmX4mmI.D.), Flow rate: 1ml/min,

Elute: 10%acetonitrile/water-100%acetonitrile

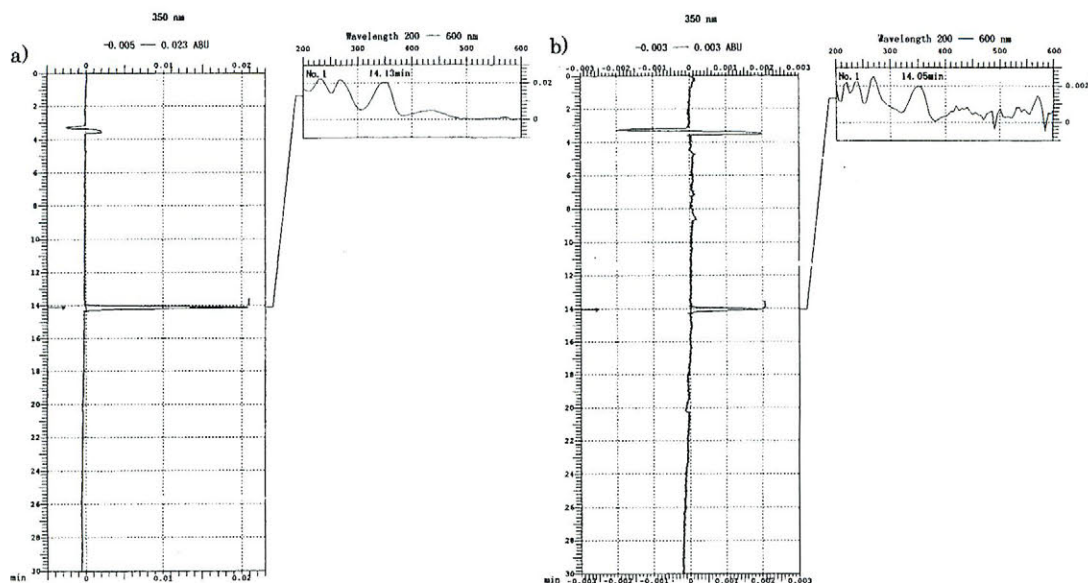


図8 伝世品組紐の黄椽色の糸からのメタノール抽出液の電気泳動パターン
a) キハダ染め絹布, b) 黄椽色の糸

Fig. 8 Pherogram of extracted methanol solution from the curry-yellow colored thread of inherited braid

a) Silk fabric dyed with Amur cork tree

b) Curry-yellow colored thread of inherited braid

Experimental Condition;

Voltage: 15kV, capillary: 75 μ mX500mm,

Buffer solution: 20mM Na₂HPO₄, 20mM NaH₂PO₄,

50mM SDS aqueous solution

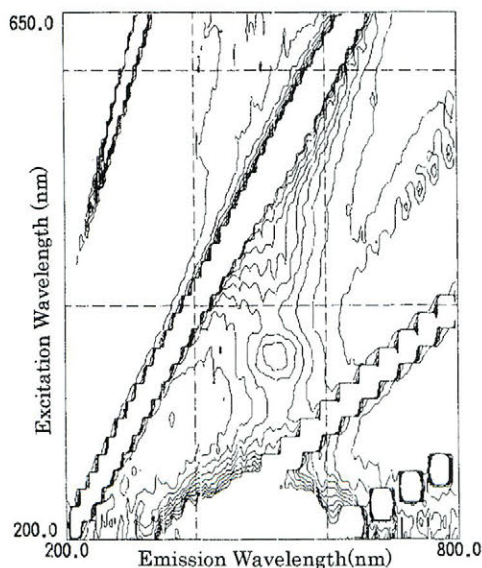


図9 伝世品組紐の代赭色の糸の反射三次元蛍光スペクトル

Fig. 9 Reflecting 3-dimensional fluorescent spectrum of the terra-cotta colored thread of inherited braid

であることを確定した。従ってこの糸はベルベリンを色素分子として含む染料で染められた事が示された。ベルベリンは、キハダ或いはオウレンの染料主成分であるが、一般にはキハダが用いられることが多いとされている（木村：1990）。

c) 橙色系の糸（代赭色）

単色で橙色を与える天然染料は殆ど知られていないため、黄と赤の重ね染と考えた。糸表面の三次元蛍光スペクトルを非破壊的に反射法で測定したところ（図9）、黄色系の糸と同じくベルベリンに特徴的なパターンを示し、この糸の黄色成分が上記の黄色系の糸と同様にキハダ染めであると同定した。赤成分の染料は、反射

法、抽出法、いずれを用いても紫外可視吸収法や蛍光分析法で有意なスペクトルを検出する事ができず、その同定には至っていない。

d) 赤褐色系の糸（黄櫨色）

赤褐色系の糸の非破壊的な反射法では可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル共に染料の推定ができなかったため、抽出法を用いた。赤褐色系の糸から染料成分を10%蟻酸／メタノールで抽出し、可視吸収スペクトルを測定した（図10）。その結果、西洋茜染め（木村：1990）の染色糸からの抽出液の吸収スペクトルに類似した吸収が400nm付近に認められた。しかし、肉眼による色調観察によれば通常の茜染と異なり暗いため、媒染剤の影響が考えられた。

一般に出土繊維品の場合、土中のアルミニウムや、一緒に埋蔵されていた金属遺物（鉄製の太刀や、

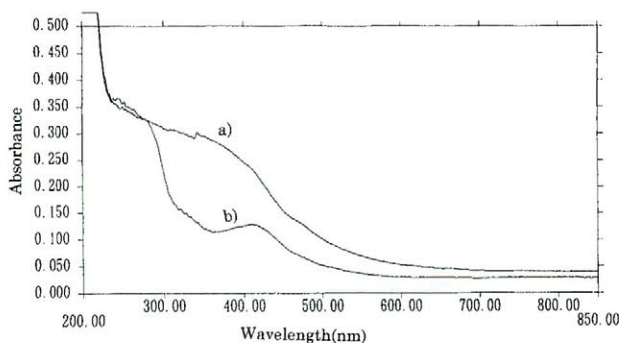


図10 伝世品組紐の黄櫨色の糸からの抽出液（10%蟻酸／メタノール）のUVスペクトル

a) 黄櫨色の糸からの抽出液, b) 茜染めの絹糸（現代）からの抽出液

Fig.10 UV spectra of extracted solution (10% formic acid/methanol) from the burnt-umber colored thread of inherited braid

a) Extracted from burnt-umber colored thread
b) Extracted from modern thread dyed by madder

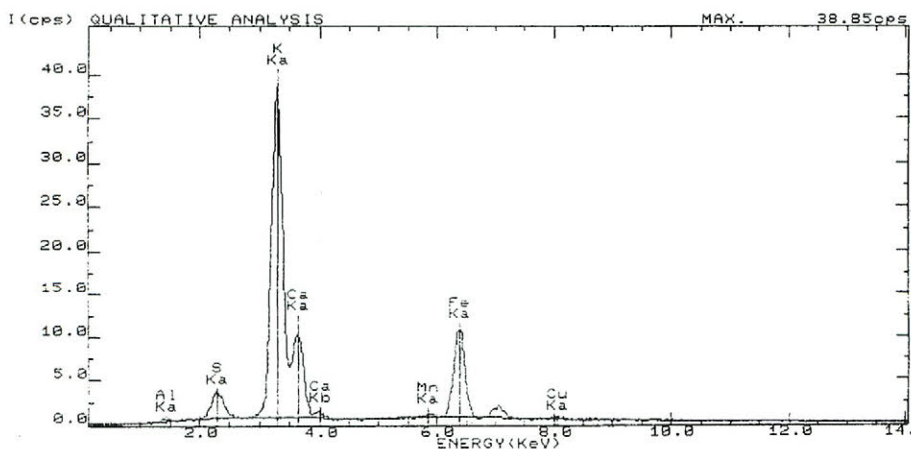


図11 伝世品組紐の黄櫨色の糸に用いられた媒染剤の蛍光X線スペクトル

Fig.11 X-ray fluorescence spectrum of mordant used for the burnt-umber colored thread of inherited braid

青銅鏡など）が繊維品に影響を与えられるので、用いられた媒染剤を特定するのは困難である。しかし、この組紐は和紙に包まれて木箱に保管されていたので、保存環境に由来する金属成分による汚染の可能性は少ないと考えられる。そこで蛍光X線元素分析で含有金属について調べた（図11）（但し、この蛍光X線分析では、アルミニウムは感度が低く、非常に観測が困難なために、灰汁を用いた媒染であるか否かについての情報を得ることは困難である。）ところ、鉄のピークが観測された。前述のように本試料は、保存環境において鉄成分と接触する可能性は低いため、鉄媒染による茜染めの可能性を示唆するものである。鉄媒染は染料の色調を暗くする（可視吸収吸収極大が長波長側にシフトする）ために、茜染が鉄媒染により暗い色になったものと考えられる。一般に、茜染めや、鉄媒染は、糸を劣化させる事が知られている。走査型電子顕微鏡観察で、赤褐色系の糸がほかの糸と比べて劣化が著しく進行

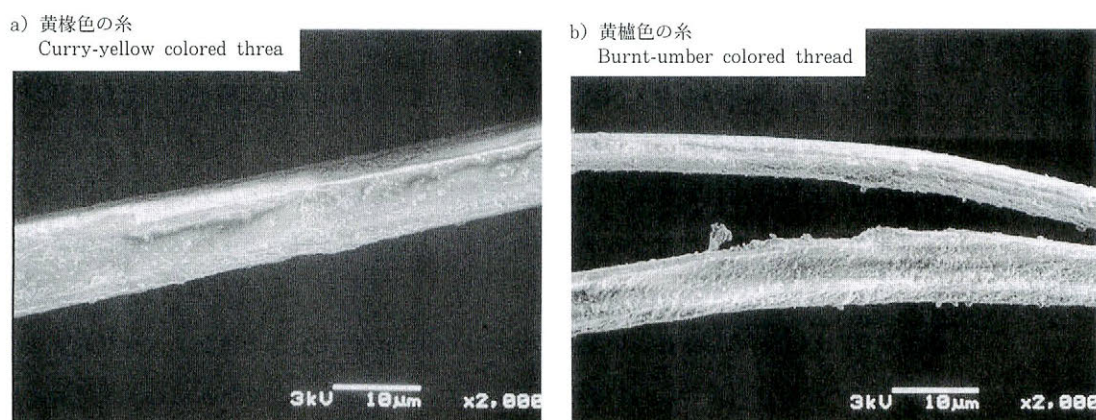


写真4 伝世品組紐に用いられた糸の走査型電子顕微鏡写真

a) 黄椽色の糸, b) 黄檜色の糸

Photo.4 SEM micrograms of threads of inherited braid

a) Curry-yellow colored thread, b) Burnt-umber colored thread

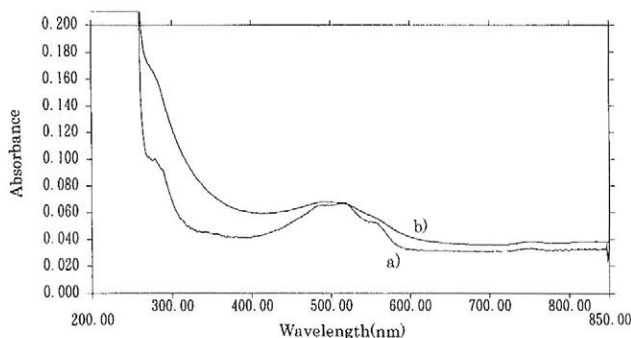


図12 伝世品組紐の葡萄鼠色の糸からの抽出液（10%蟻酸／メタノール）のUVスペクトル

a) 葡萄鼠色の糸からの抽出液, b) シコニンの10%蟻酸／メタノール溶液

Fig.12 UV spectra of extracted solution (10% formic acid/methanol) from the plum-purple colored thread of inherited braid

a) Extracted from plum-purple colored thread

b) 10% formic acid/methanol solution of synthesized sikonnin

している事が認められたのは、茜染め、また鉄媒染という推定を支持する結果といえる（写真4）。

e) 紫色系の糸（葡萄鼠色）

紫色系の糸の反射法による可視吸収スペクトルを測定した（図12）。観測されたスペクトルは標品の紫染めの色糸と類似しており、紫染めである事が示された。更に、紫色系の糸から染料成分を10%蟻酸／メタノールで抽出し、紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、紫根の色素成分であるシコニンのスペクトルとの一致を見た。従ってシコニンを色素分子として含む紫根で染めた紫染めであることが分かった。

4. まとめ

文化財染織品の染料分析において、非破壊的な分析手法が望まれている。そこで今回反射スペクトル法の有効性を検討した。

反射スペクトル法では、繊維自身のもつスペクトルの影響の他に、繊維の色素分子に与える影響も考慮しなければならないことを藍染めの例で示した。

更に、重ね染めの場合、反射法では複数の色素分子が共存したまま測定されるため、複数の色素分子のスペクトルが重なるが、場合によってはそのまま解析可能であることを紅花とキハダの重ね染めの例で示した。

次いでスオウ染めを例に媒染剤の影響についても考えた。媒染剤が色素分子の色調に大きな影響を与える場合、当然、反射スペクトルにその効果が反映する。また、反射蛍光スペクトル法は、遷移金属を媒染剤に用いた場合には適さないことは明らかであるが、アルミニウム（灰汁）の場合には使用できる可能性が示された。尚、この媒染剤が色素分子の反射スペクトルに与える影響は、色素分子を抽出する破壊法では色素分子と媒染剤の相互作用がなくなるため、考慮しなくともよい。

最後に、伝世品の組紐を用いた分析例でも明らかなように、反射スペクトルで全ての染料の同定が行えるわけではない。もちろん繊維より有機溶媒で抽出しても必ずしも全ての染料の同定が行えるわけではないが、反射法よりは明瞭な結果が得られる場合がある。従って、貴重な文化財の分析にあたっては、まず非破壊的に反射法で染料分析を試み、もし極少量の破壊（サンプルの採取）が許されるのであれば、抽出法により、一層確実な知見が得られる。

（2000. 3. 21受理）

引用文献

木村光雄（1990）伝統工芸染色技法の解説．色染社

河合貴之・前川善一郎・佐々木良子・佐藤昌憲（1999）文化財染織品の復元に使用される天然染料に関する研究．日本文化財科学会第16回大会研究発表要旨集：106

佐々木良子・佐藤昌憲・肥塚隆保（1997a）三次元蛍光スペクトル法による古代繊維品に用いられた天

然染料の同定に関する研究. 第58回分析化学討論会講演要旨集: 148

佐々木良子・佐藤昌憲・肥塚隆保 (1997b) 出土繊維品に用いられた天然染料の溶媒抽出及び同定. 文化財保存修復学会第19大会講演要旨集: 58

佐々木良子・佐藤昌憲・肥塚隆保 (1997c) 積分球付分光光度計による出土遺物表面の可視スペクトル測定. 日本文化財科学会第14回大会研究発表要旨集: 106

佐々木良子・佐藤昌憲・高妻洋成 (1999) 伝世品組紐の組織, 材質, 染料の分析. 文化財保存修復学会第21大会講演要旨集: 80

佐藤昌憲・佐々木良子・肥塚隆保 (1997) 顕微赤外分析法による考古学遺物中の絹繊維の分解機構の研究. 第58回分析化学討論会講演要旨集: 17

下山進・野田裕子 (1997) 三次元蛍光スペクトルによる古代染織遺物に使用された染料の非破壊的同定法の再検討. 分析化学43: 475-479

長崎盛輝 (1996) 日本の伝統色. 京都書院. p.5

松田泰典 (1997) 黄色系天然染料の三次元蛍光スペクトル測定による非破壊染料分析. 文化財保存修復学会誌41: 54-63

山岡健八氏 (道明) より提供を受けた

山崎青樹 (1985) 草木染染料植物図鑑. 美術出版社

吉岡常雄 (1979) 日本の色. 紫紅社

Reflection Spectrum Analysis of Natural Dye for Textile as Cultural Properties

SASAKI Yoshiko¹⁾, SATO Masanori¹⁾, KOEZUKA Takayasu¹⁾,
KAWAI Takayuki²⁾, MAEKAWA Zenichiro²⁾ and SASAKI Ken²⁾

1) Nara National Cultural Properties Research Institute, 2-9-1, Nijo-cho, Nara, 630-8577, Japan

2) Graduate School, Kyoto Institute of Technology Goshokaidou-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585, Japan

Though the non-destructive method of analysis has been recently developed in several research fields of archaeological science, the dye analysis has still several problems to be solved. This report describes the use of reflection spectrum for the analysis of natural dye used for the textiles as cultural properties.

Using the reflection analysis, the results of modern silk fabric dyed with indigo indicated that both the effect of fiber itself and the interaction of fiber with dye molecule on spectra should be considered. The spectrum of multiple-dyed modern fabric, for example dyed with Safflower and Amur cork tree, showed the superposed reflection spectrum of each dye component. In the favorable case, the apparent spectrum could be further decomposed to the respective spectrum of dye species. Since the mordant interacts with the chromophore of the dye molecules, the effect of mordant on the apparent color of the textile should be considered. The reflection visible spectra of modern silk fabric dyed with Brasilwood were compared with that in the presence of mordant. The reflection fluorescence spectrum analysis was not obviously effective in case where transition metal were used as mordant. However it would be useful for the analysis for textiles used the Al mordant.

As an application of the above-mentioned studies, non-destructive reflection spectrum analyses were performed for the analysis of dyes used for the inherited braid. Though five colors (salmon-pink, curry-yellow, terra-cotta, burnt-umber and plum-purple) for the braid were observed, some of them were not identified by the reflection spectrum method. The destructive method extracting the dye from the thread was more effective for the identification of respective colors, and it was more effective than the reflection spectrum

analysis.

The reflection spectrum analysis was proved to be useful as a first step of non-destructive dye analysis of the textiles as cultural properties. In case where the extraction of the minimum amount of dyes are permitted, the combination of UV•VIS spectra with fluorescence analysis enables us the exact identification of used dyes.