

染織文化財に用いられた染料の 微量分析手法の開発（2）

— インドムガル時代絨毯の赤色染料の分析 —

佐々木 良子¹⁾・梶谷 宣子²⁾・佐々木 健³⁾

●キーワード：質量分析 (mass spectrometry), 染料分析 (dye analysis), ムガル時代 (Mughal era), 絨毯 (carpet), 顕微分光分析 (microspectroscopy), 赤外スペクトル (infrared spectroscopy), HPLC 分析 (high performance liquid chromatography)

1. はじめに

質量分析は未知有機化合物の構造決定だけでなく異同鑑別型の分析においてもきわめて威力を発揮する。著者らはこれまで文化財染織品の染料分析に対して非破壊的な分光分析（佐々木 2008, 佐々木・藤井・佐々木, 2008）に加えて、極微量サンプリングによる確定的な分析手法の開発を目的として EI ならびに ESI イオン化による質量分析の応用を検討してきた（Sasaki *et. al.*, 2002）。その研究過程において EI イオン化質量分析はインジゴ系染料や一部のアントラキノン系染料の同定に有効であり、分光学的手法では区別が困難である藍由来のインジゴと貝紫由来のジプロモインジゴが容易に決定できることを示し、イラクカルバラ原アッタール遺跡出土繊維品における H 型文での貝紫成分の検出に成功した（Sato・Sasaki 2001, Sasaki *et al.*, 2008）、また、コプト織における紫色が複数成分（Indigo と Purprin）の重ね染めであることを示してきた（佐々木・松原・岡田・土橋・佐々木, 2007）。さらに、各種アントラキノン系赤色染料の同定にエレクトロスプレーイオン化-イオントラップ質量分析（ESI-IT-MS）を適用し、MS/MS ならびに重水素交換法を併用する微量分析手法を開発した。この

手法は、特にラック、コチニール染料の微量サンプリングによる同定に極めて有効である（佐々木・佐々木, 2009）。

本研究では、この ESI-IT-MS による赤色アントラキノン系染料の微量分析手法をインドムガル帝国時代絨毯（17 世紀前半）の赤色パイルの染料分析に適用し、実際の文化財試料での有効性を調査した。また、質量分析による結果を著者らがこれまでに行ってきた顕微分光を含む分光学的手法と HPLC 分析をあわせて比較検討した。

2. 資料

本研究に用いた絨毯資料は① “Carpet with Tree Pattern” (Photo 1A) および② “Carpet with Floral Arabesque behind Lattice” (Photo 1B) である。資料①、②とも技法、材質、経年度などからインドムガル帝国シャー・ジャハン (Shah Jahan) 時代 (1628-1658) に製作されたものと考えられている。

資料①は、個人蔵であったが現在は Brooklyn Museum (New York) に寄贈されたもの (Accession number: 2006.46) で、サイズは 31cm×9.5cm である。この断片は、The Frick Collection (New York) に所

¹⁾ 京都工芸繊維大学美術工芸資料館&ベンチャー・ラボラトリー 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

²⁾ Conservator Emerita, Metropolitan Museum and Art, 1000 Fifth Avenue. New York, New York 10028, U.S.A.

³⁾ 京都工芸繊維大学生体分子工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

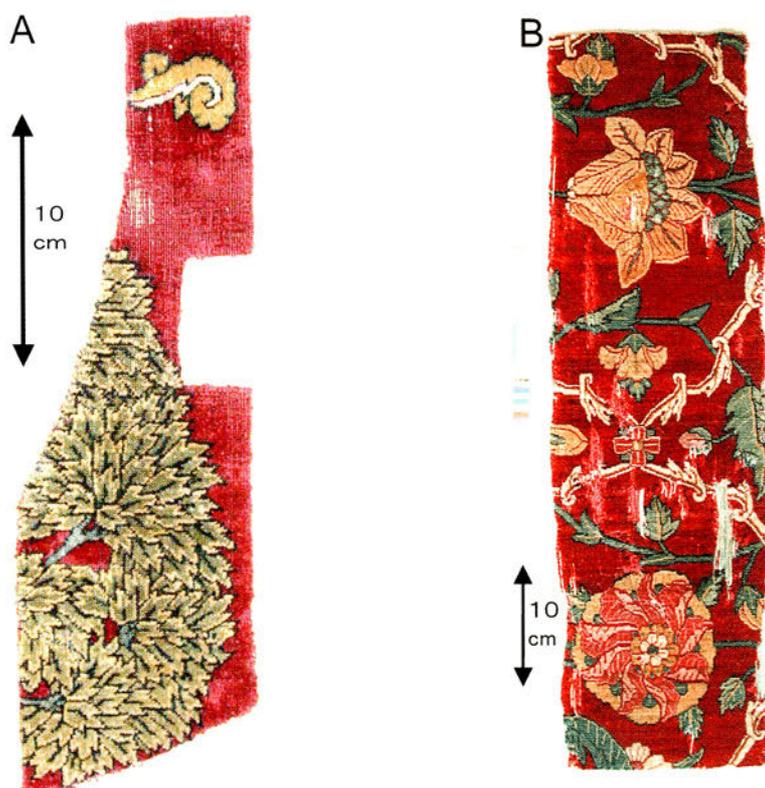


写真1 A:ムガル絨毯資料①“Carpet with Tree Pattern”(山城大督撮影), およびB:資料②“Carpet with Floral Arabesque behind Lattice”
 Photo 1 Mughal carpets samples, A: ① “Carpet with Tree Pattern”(Photo by Daisuke YAMASHIRO) and B: ② “Carpet with Floral Arabesque behind Lattice”

蔵されている絨毯“Fragment of Carpet with Tree Pattern”(Henry Clay Frick Bequest. Accession number: 1916.10.07)(Photo 2)の分裂と考えられている。The Frick Collectionに所蔵されている絨毯は1650年代にムガル王室工房で製作されたものとされ、密度は経糸48本/inch 3本緯糸30段/inchで、パイル数は約720 knot/inch²、現存するサイズは226.82cm×192.02cm(89 5/16”×75 5/8”)で、多数の小断片をつなぎ合わせたものである。この絨毯の小断片は、その他に欧米の6美術館と1個人の収集品に43点以上があり、それらも加えて本絨毯の色変わりの経糸、樹木文様の微細な表出技法などを写した型紙からもとの絨毯の形状の再構成が試みられ、Photo 3に示したように720cm×240cmの絨毯の全貌が再現されている(Kajitani, 2006)。

資料②は個人蔵の絨毯断片である。密度は経糸28本/inch 3本緯糸25段/inchで、パイル数は約700 knot/inch²、サイズは65cm×19.5cmであり、大きな絨毯の一部から切り取られたものである。この断片は、The Metropolitan Museum of Art (MMA, New

York)に所蔵されている絨毯(断片)，“Carpet with Floral Arabesque behind Lattice”(14.40.712)(Photo 3)の分裂であり、この断片と同一の花模様部分が3箇所に認められる。MMAに所蔵されている絨毯のサイズは145cm×412cm(4’9”×13’7”)、現構成寸法)、北インドのカシミールあるいはラホール地方で1650年ごろに製作されたものとされている(Walker, 1997)。

3. 実験

各種標準赤色染料抽出液：絨毯断片0.5mgから5% HCl-MeOH(300 μl)を用いて赤色染料成分を抽出し、試料溶液とした。吸収スペクトルの測定はこの抽出液をそのまま使用した。ESI-IT-MSにはこの抽出液をCH₃OHあるいはCH₂ODを用いて100倍に希釈して用いた。

赤外分光分析：Perkin-Elmer Spectra GXを用い、一回反射ATR法(入射角は45度、ATRクリスタルはGe)で測定した。

紫外・可視吸収スペクトル：島津製作所3101PC型紫外・可視分光光度計を用いた。



写真2 The Frick Collection 所蔵絨毯 および復元写真 (Kajitani, 2006)

Photo 2 Mughal dynasty carpet stored in The Frick Collection, "Carpet with tree pattern" and graphical reconstruction of the fragments (Kajitani, 2006).



写真3 メトロポリタン美術館所蔵ムガル絨毯断片 "Pattern of Lattice and Blossoms" (14.40.712)

Photo 3 Mughal Carpet fragments, "Pattern of Lattice and Blossoms" stored in Metropolitan Museum and Art (14.40.712).

顕微分光分析：Nikon XE 600 型顕微鏡に Ocean Optics USB4000 ファイバー誘導小型分光器を装着し、繊維微小断片を直接分光分析した。光源にはハロゲンランプを用いた。

高速液体クロマトグラフ (HPLC) による分析：日本分光 PU-2980 型送液システムを使用し、オクタデシルシリカゲル (ODS) カラム (Cosmosil C18PS2, 150mm × 4.6mm) による逆相系 (メタノール/水/燐酸三液低

圧グラジエント) にて行った。

ESI イオン化質量分析：ESI イオン化による質量分析は Thermoelectron LCQ を用い、インフュージョン法により、メタノールで希釈した染料抽出溶液をイオン源内に直接導入することにより行った。

4. 結果と考察

4.1. 繊維素材

ムガル絨毯資料①および②の赤外分光による分析をATR法により行った。入射角45度の一回反射ATR (Geクリスタル) アタッチメントを使用し、検出器にはMCTを用いた。Fig. 1に資料①と②の赤色パイル糸、獣毛 (hair) の例としてカシミア (cashmere) ならびに羊毛 (merino wool) のスペクトルを合わせて示した。いずれの資料においても 1650cm^{-1} 付近と 1530cm^{-1} 付近に強い2つの吸収が観測された。これらの吸収はタンパク質のアミド結合に由来するアミドI及びアミドIIと帰属される。アミドIの極大波数が資料①, ②いずれにおいても 1643cm^{-1} 付近に認められることから、三次構造として β -シート型の構造よりもヘリックス構造を主構成成分とするタンパク質であることを示している (Goormaghtigh・Cabiaux・Ruysschaert, 1994)。カシミアおよびウールはいずれもヘリックス構造が優位であり、これらのアミドIの吸収はFig. 1に併記したようにいずれも 1645cm^{-1} に観測されムガル絨毯資料とほぼ一致した。

資料①および②の赤色緯糸パイル素材のから繊維断片の顕微鏡写真をPhoto 4に示した。いずれの資料においても単繊維径およそ $10\sim 15\mu\text{m}$ 程度の円筒状繊維であり、絹のようにきわめて細い繊維であった。繊維側面には王冠状のスケール (密度 約 $80/\text{mm}$) が認められたが、現代のメリノ種羊毛に見られるうろこ状のスケールとは異なるものであった。資料①, ②のような細い繊維は、現代の羊毛における分類ではExtra super fineとされる超極細繊維に相当し、赤外分光の結果からヘリックス構造が優位な獣毛類であるが、形態的には現代の代

表的なウールとは異なるものと考えられる。

観察されたような極細繊維はウールよりもカシミアなどのヤギの獣毛 (goat hair) に一般的であり、スケールの様子は資料①, ②ともこれに類似する (Lundgren, 1963)。ムガル帝国が成立した北インド地方はカシミア類のヤギ獣毛産地と近く、これらの繊維の利用は十分

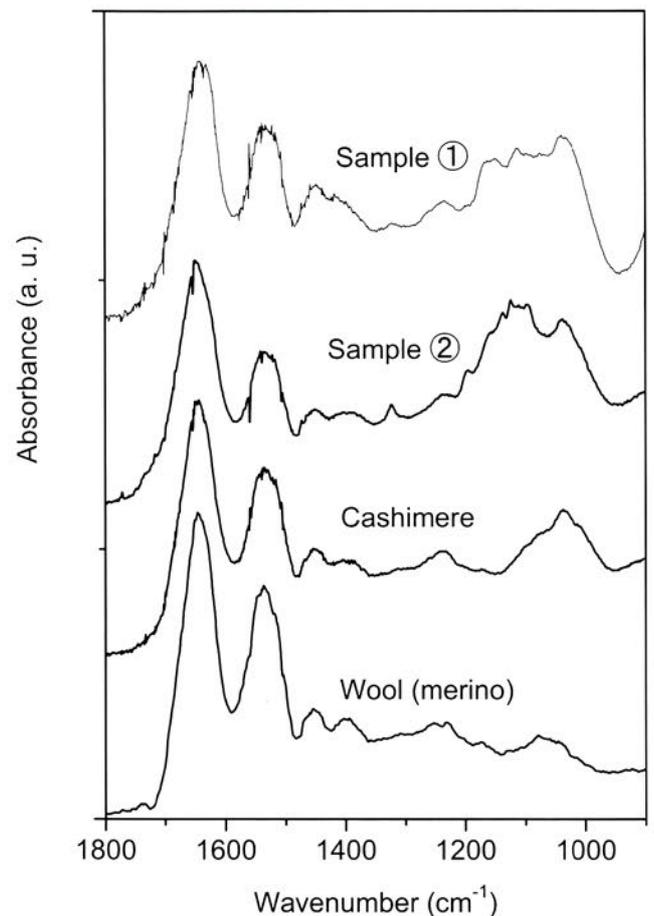


図1 ムガル絨毯資料①および②の赤色糸の赤外スペクトル
Fig. 1 Infrared spectra of red threads from Mughal carpet sample ① and ②

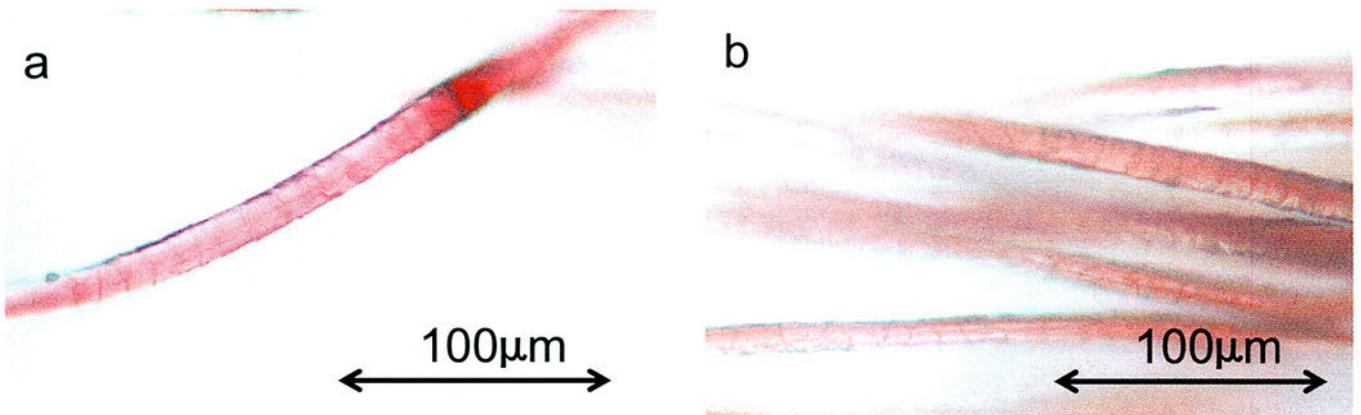


写真4 ムガル絨毯からの赤色糸の顕微鏡写真, a: 資料①, b: 資料②
Photo 4 Microphotograph of the red threads of Mughal carpets., a: sample ① b: sample ②

考えられる。また、本絨毯の分裂と考えられている資料の目視調査でも資料①はヤギ獣毛、②はパシュミナとされており、今回の分析ならびに観察の結果はこれらの報告と矛盾しない。

4.2. 顕微分光分析

顕微分光による微量の糸を用いた赤色染料の分析を行った。今回用いたシステムは金属顕微鏡とファイバー誘導型可視分光光度計を組み合わせた自作システムである。このシステムを用いると僅かな量のウール単繊維で反射スペクトルを非破壊的に取得することができる(佐々木・松原・岡田・土橋・佐々木, 2007)。

ムガル絨毯資料①および②の赤色繊維の反射スペクトルを Fig. 2A に示した。比較のために各種赤色染料で染色したウール単繊維を用いて測定したスペクトルを示した。資料①, ②とも 500nm 付近に極大吸収を持ち、きわめて類似した反射スペクトルを示した。吸収極大位置を明確にする為に、二次微分スペクトルに変換した。

Fig. 2B に示したように資料①, ②とも 520nm, 560nm ならびに 480nm に 3つの吸収極大が認められ、この二つの資料には同一あるいはきわめて類似した染料が用いられていることが分かる。

この吸収スペクトルならびに二次微分スペクトルを標準染料染色繊維片の反射スペクトルと比較した。ラック、コチニールおよびケルメスのような昆虫由来のアントラキノン系染料は、二次微分で特徴的な3成分のピークを示し、資料①, ②と類似したものであった。赤色染料のうち紅、蘇芳は単一のピークを示し、また、西洋アカネは明らかに異なることが分かる。ラック、コチニールおよびケルメスの3種の染料の中ではラックのスペクトルと最も類似したものであった。インドではラックが赤色染料として古くから用いられ、コチニール、ケルメスの使用地域とは異なる点を考慮すると、この赤色染料がラックであると考えるのが妥当であると考えられるが、より確定的な結果を得るために、さらに、資料の色素抽出を伴う微量破壊分析を行った。

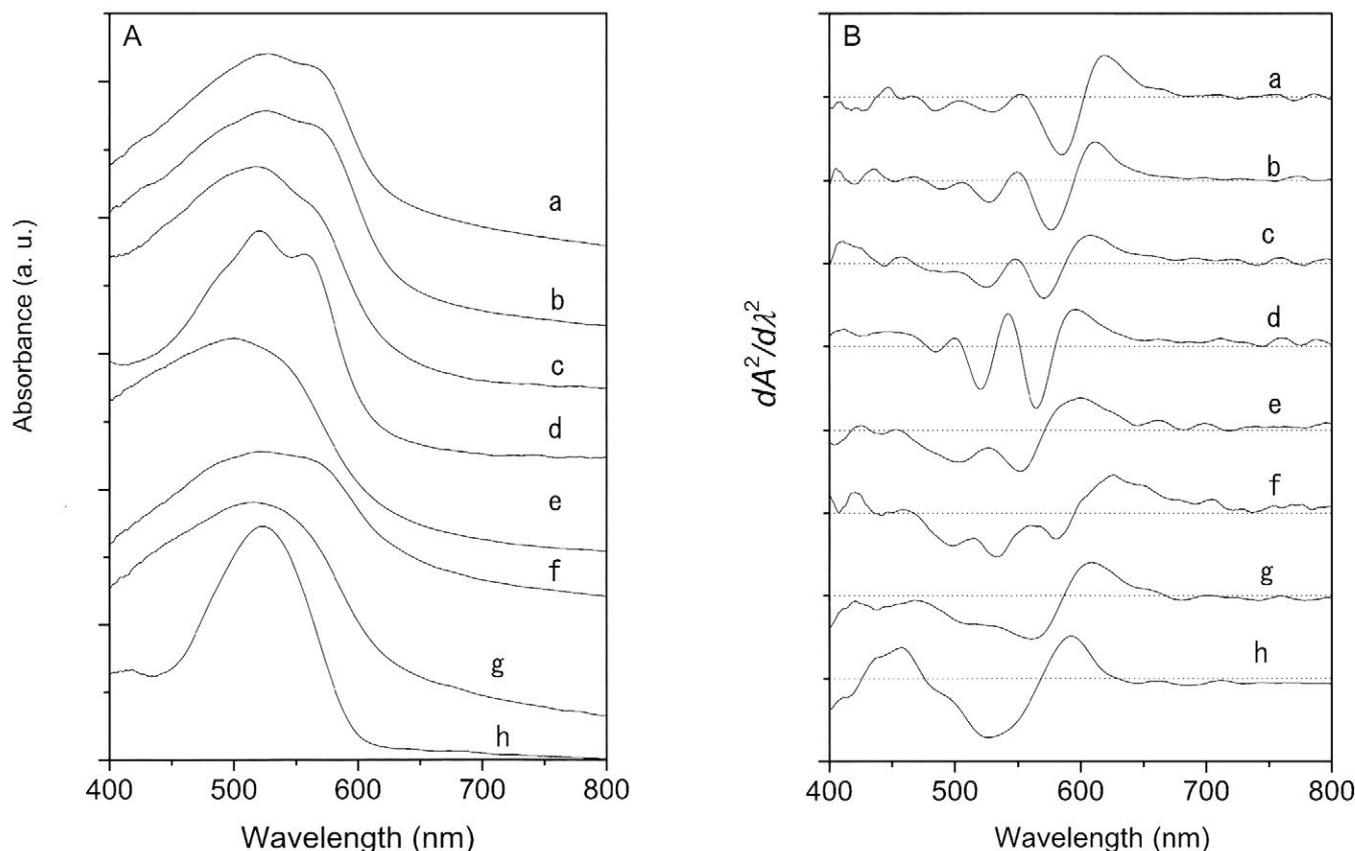


図2 ムガル絨毯資料①, ②およびアントラキノン系赤色染料染色糸の顕微反射スペクトル

a: 資料①, b: 資料②, c: ラック, d: コチニール, e: 西洋茜, f: ケルメス, g: 蘇芳, h: 紅

Fig. 2 Microscopic reflection spectra of the red threads from Mughal carpets and the threads dyed by anthraquinone red dyes, a: carpet sample ①, b: carpet sample ②, c: Lac, d: Cochineal, e: Madder, f: Kermes, g: Brazil wood, h: Safflower.

4.3. 抽出液の分光分析

ムガル絨毯赤色資料①, ②および代表的なアントラキノン系赤色染料で染色したウール糸からの抽出液の可視吸収スペクトルを Fig. 3A に示した。西洋アカネ抽出液のスペクトルの吸収極大が主成分である Alizarin に由来する 420nm 付近に認められたが、ラック、コチニール、ケルメス染色糸からの抽出液はいずれも 500nm 付近に極大を持つ特徴的なスペクトルを示した。これらのスペクトルはきわめて類似し、単純なスペクトル比較では同定が困難であるため、ピーク位置を明確とするために、資料①, ②および各染料抽出液の可視吸収スペクトルの二次微分を取得した。400nm から 600nm の二次微分スペクトルを Fig. 3B に示した。この処理により西洋アカネには第二成分である Purprin に由来するピークが新に認められた。Purprin およびケルメスからの抽出液では最大吸収によるピークはいずれも 500nm 弱に認められ、500nm 強にピークを示すラック、コチニール抽出液とは容易に区別することができる。

ムガル絨毯資料①および②の二次微分スペクトルをこれらのアントラキノン系染料抽出液と比較すると、西洋アカネ、ケルメスとは明らかに異なるものであった。ラックあるいはコチニールに極めて類似し、この両者の

いずれかであることがわかる。ラック抽出液とコチニール抽出液の吸収スペクトルは、その二次微分も含めて類似し、その違いがわずかであるため、本方法のみでの特定は困難であった。

4.4. ESI 質量分析による染料成分の分析

ラックとコチニールの特定を目的として、吸収スペクトルを用いる方法とは原理的に異なる質量分析を導入した。ESI イオン化法とイオントラップ型質量分析装置を用い、MSⁿ 解析を併用することにより分子の分子量情報と部分構造情報を同時に取得することができる。また、重水素交換法で交換性水素の数の情報を取得した。この質量分析法は、きわめて少量のサンプリング量での測定が可能であり、我々はコチニールとラックの標準品の微量資料による同定に特に有効であることを見出している(佐々木・佐々木, 2009)。ここでは ESI-IT 質量分析の実際の文化財資料への有効性をも含めて検討した。

資料①の ESI イオン化質量分析を行った結果を Fig. 4a に示した。m/z 400 から 600 の領域において多くのピークが検出され、強度は強くないもののラック中の主成分である Laccic acid A の[M-H]⁻ のイオンに相当する m/z 536 のピークが認められた。このイオンが

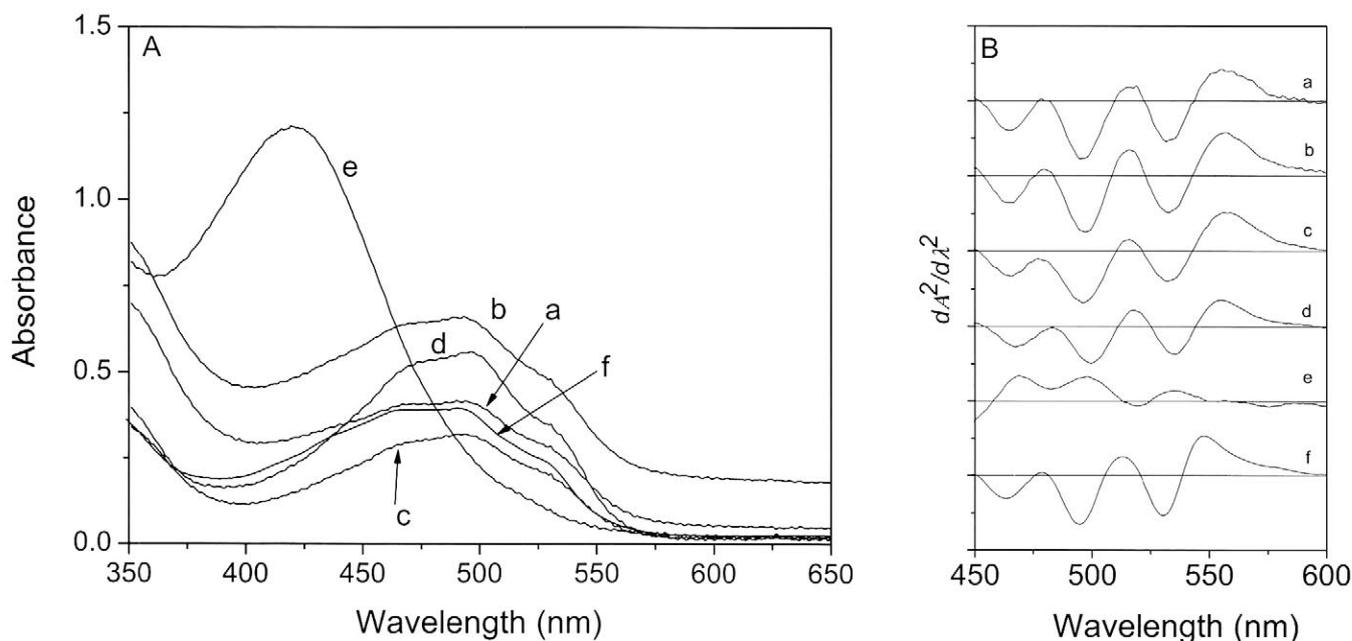


図3 ムガル絨毯資料①, ②およびアントラキノン系赤色染料染色糸の 5% HCl/CH₃OH (1:1) による抽出液の可視吸収スペクトル, a: 資料①, b: 資料②, c: ラック, d: コチニール, e: 西洋茜, f: ケルメス

Fig. 3 Visible absorption spectra of extracts from anthraquinone red dyes and Mughal carpets with 5% HCl/CH₃OH (1:1). a: sample ①, b: sample ②, c: Lac, d: Cochineal, e: Madder, f: Kermes

Laccaic acid A に由来するものであることを明確にするために、 m/z 536 のイオンの MS/MS (MS^2) 分析を行った。Fig. 4b に示したように、 MS^2 では m/z 492 にピークが認められ、44Da の中性分子の脱離が観測された。また、 m/z 536 と 492 の二つのイオンを選択して MS^3 を行くと、Fig. 4c に示したように、さらに 44Da 減少した m/z 448 にピークが認められた。この結果は m/z 536 のイオンから二つの質量数 44Da をもつ分子種である CO_2 が連続的に脱離したことを示し、Fig. 5 のように二つの COOH 基を有する Laccaic acid A の構造を支持するものである。

資料②からの抽出液を同様に 1/100 に希釈して質量分析を行った。Fig. 6 に示したように資料①と同様に m/z 536 のピークが認められ、このイオンを選択する MS^2 及び、 m/z 536 と 492 (MS^2 のプロダクトイオン) を選択して MS^3 を行ったところ、それぞれ m/z 492 ($-44Da$) ならびに m/z 448 ($-(2 \times 44) Da$) が観測された。これは選択した m/z 536 のイオンが資料①と同様に Laccaic acid A に由来することを示すものであ

る。

Fig. 7 に重メタノール (CH_3OD) 溶媒で希釈した資料抽出液の ESI イオン化質量分析を行った結果を示した。資料①および②のいずれにおいても m/z 536 のピークは消失し、 m/z 540 付近に多数のピークが認められた。資料②では m/z 543 を最大質量とする分布が認められ、Laccaic acid A の構造を反映する 8 個の交換性水素 (COOH, OH, NH 基) の存在を示すものである。資料①では m/z 540 付近に m/z 542 を最大質量とする複数のピークが認められ、資料②のような明確な m/z 543 のピークは認められなかった。資料の染料成分の濃度、経年あるいは汚染による影響を受けているものと考えられるが、少なくとも 7 つの D による交換が可能な交換性水素が存在することを示した。以上の結果から、ESI イオン化による質量分析によりムガル絨毯資料①、②ともラックによって染色されていることを極微量の染料抽出液を用いるだけで容易に決定することができた。

実際の文化財資料では、経年劣化あるいは汚染により染料成分以外の夾雑物が、分析に大きな影響を与えるも

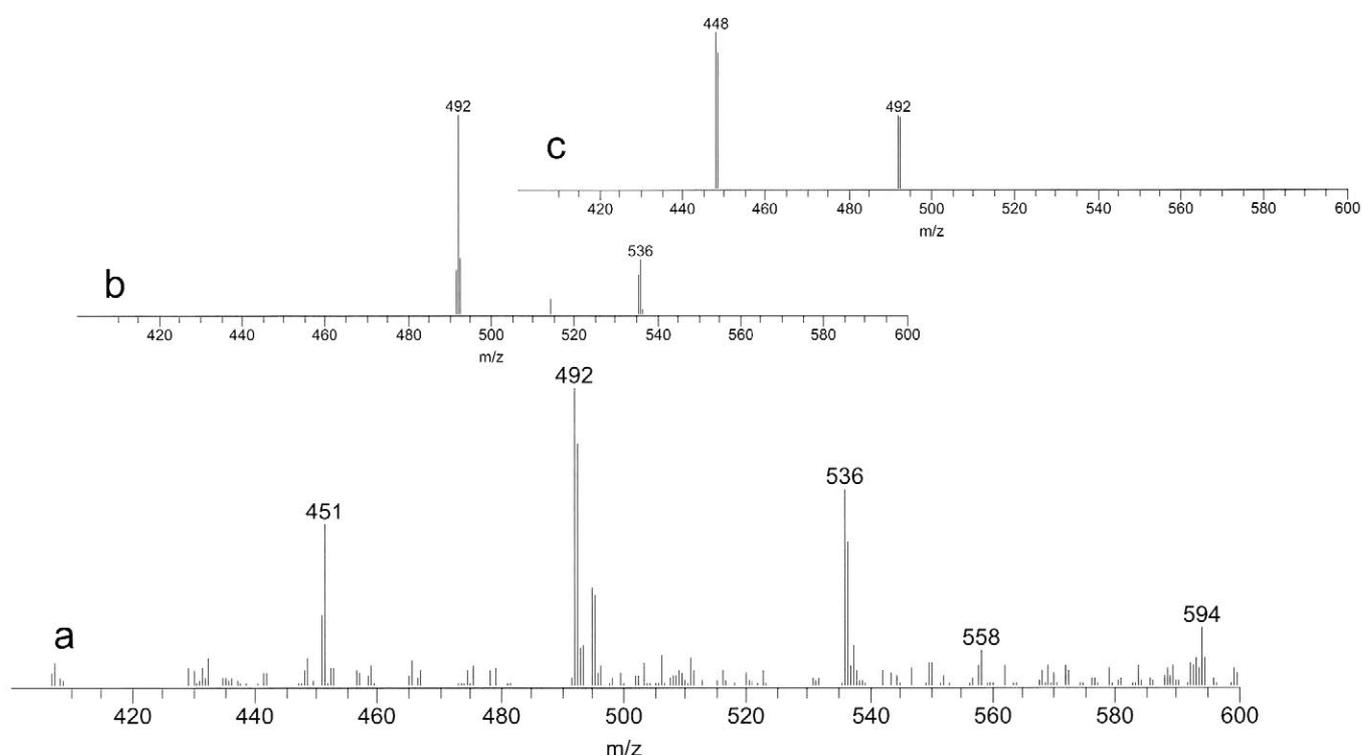


図4 ムガル絨毯資料①の ESI イオン化質量分析
a: m/z 410 から 600 の MS スペクトル, b: MS^2 スペクトル (ターゲットイオン m/z 536)
c: MS^3 スペクトル (ターゲットイオン m/z 536 および 492)

Fig. 4 ESI mass spectra of Mughal carpet sample ①,
a: spectrum of m/z 410 to 600, b: MS^2 analysis targeted on m/z 536, c: MS^3 analysis targeted on m/z 536 and 492.

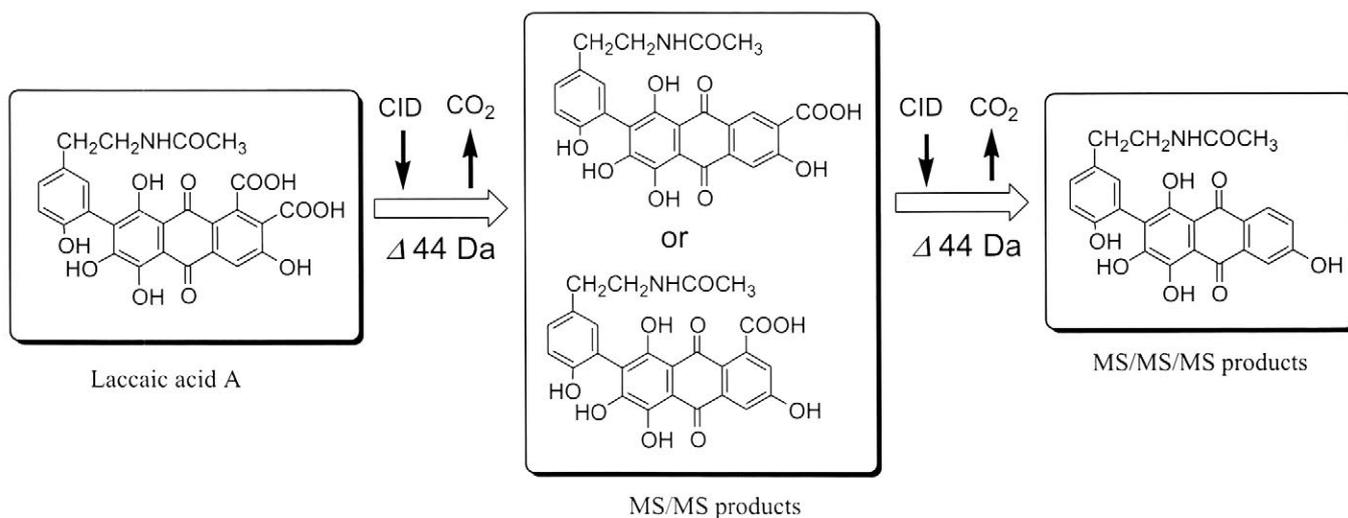


図5 Laccaic acid A および MSⁿ分析による分解生成物の構造。
 実際に検出されるイオンは脱プロトン化生成物[M-H]⁻である
 Fig. 5 Chemical structure of Laccaic acid A and fragmentation products by MSⁿ analysis.
 Practically detected ions by ESI ionization were deprotonated ones, [M-H]⁻.

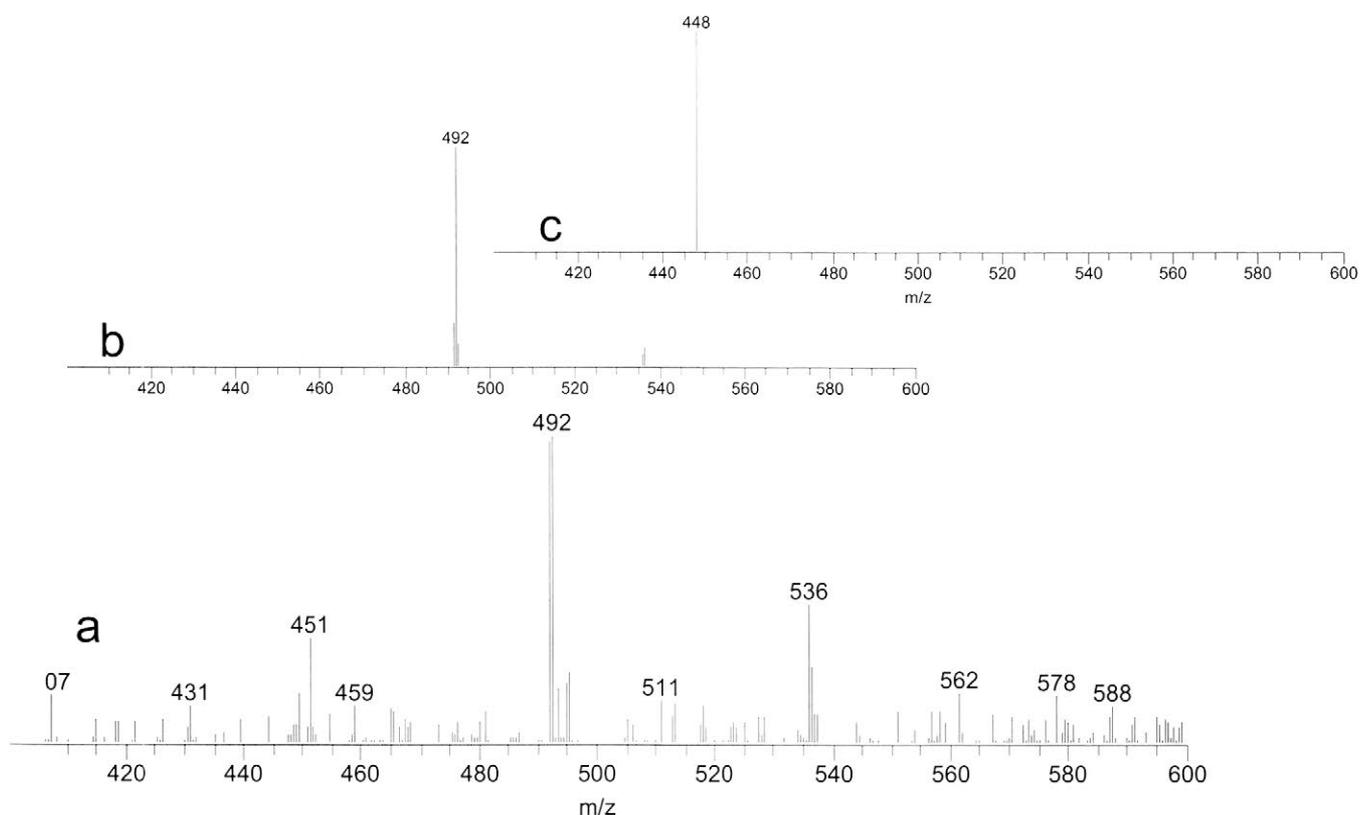


図6 ムガル絨毯資料②の ESI イオン化質量分析,
 a : m/z 410 から 600 の MS スペクトル, b : MS²スペクトル (ターゲットイオン m/z 536), c : MS³スペクトル (ターゲットイオン m/z 536 および 492)

Fig. 6 ESI mass spectra of Mughal Carpet sample ②,
 a : spectrum of m/z 410 to 600, b: MS² analysis targeted on m/z 536, c: MS³ analysis targeted on m/z 536 and 492.

のと考えられる。今回、ここで示した資料①および②の質量分析では、いずれも主となるピークではないものの、Laccaic acid A に由来する m/z 536 のピークを検出することができたため、容易に染料が決定できた。しかし

ながら、ラックで染色した現代標品抽出液の質量分析では、分子イオンに相当する m/z 536 におけるピークが最大強度を示すにもかかわらず、資料①、②の結果ではこのイオンのピーク強度は相対的に小さく、かわりに

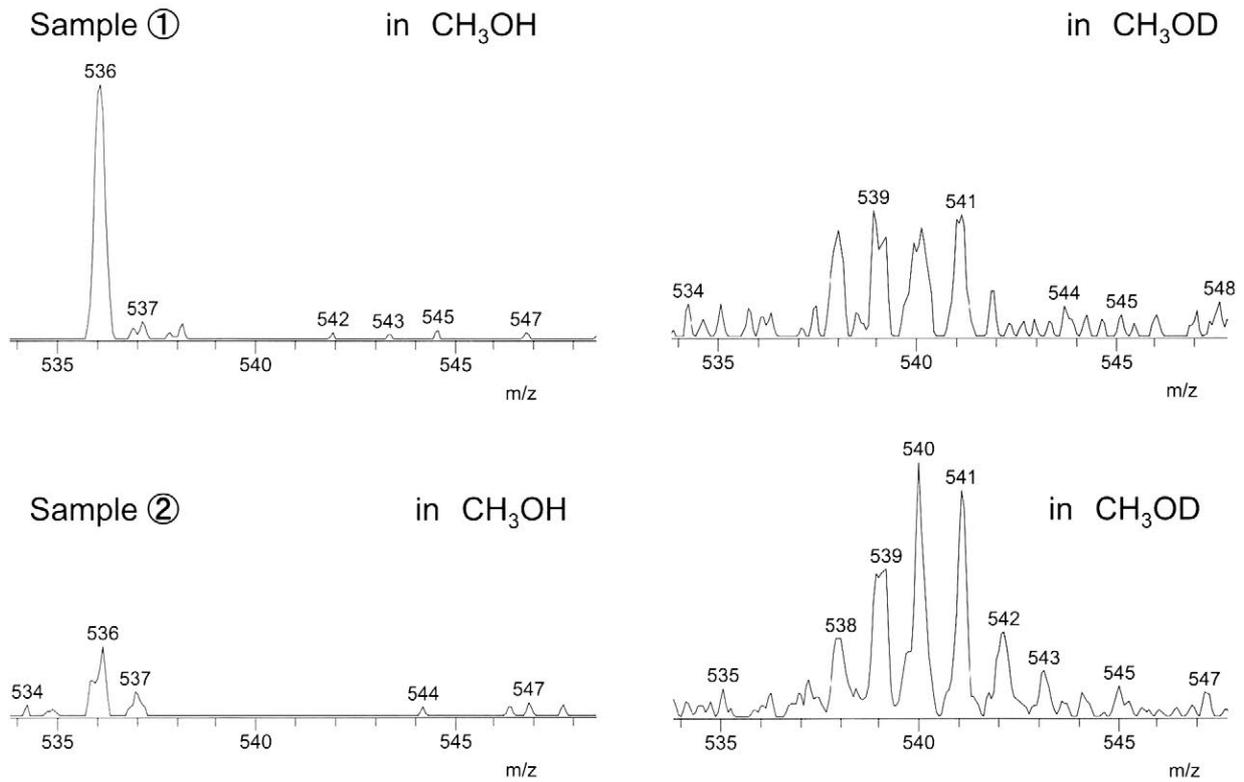


図7 ムガル絨毯資料①, ②のCH₃OHおよびCH₃OD中のESIイオン化質量分析

a: CH₃OD中におけるm/z 500から560領域のMSスペクトル, b: MS²スペクトル(ターゲットイオンm/z 536),

c: MS²スペクトル(ターゲットイオンm/z 536および492)

Fig. 7 ESI mass spectra of Mugal Carpet sample ① and ② in CH₃OD.

a: spectrum of m/z 500 to 560 region in CH₃OD, b: MS² analysis targeted on m/z 540, c: MS² analysis targeted on m/z 541.

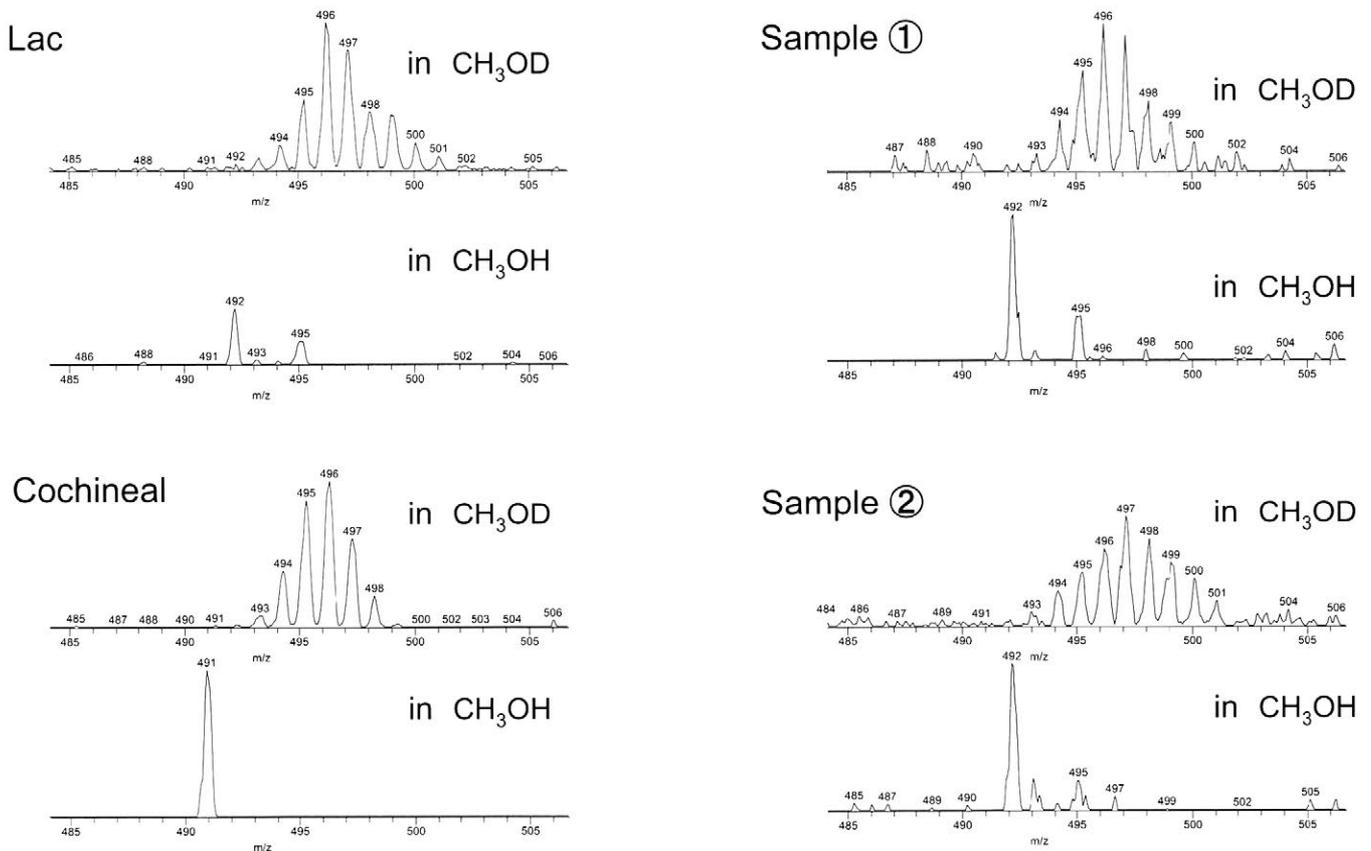


図8 コチニール, ラックならびにムガル絨毯資料①, ②のCH₃OHおよびCH₃OD中におけるESIイオン化質量分析(m/z 490 to 510の領域)

Fig. 8 ESI mass spectra (m/z 490 to 510 region) of Cochineal, Lac, Mughal carpets ①, and ② in CH₃OH and CH₃OD

m/z 492 におけるピークの強度が最大であった。この結果は、数百年間の経年により、m/z 492 のイオンを与える成分が増加、あるいは Laccic acid A の減少により、m/z 536 におけるピーク強度が相対的に大きく低下することを示している。m/z 492 におけるイオンはコチニール由来の Carminic acid の [M-H] に相当するイオン (m/z 491) に極めて近接することから、資料の状態あるいは経年により Laccic acid A に相当する m/z 536 のイオンの検出が困難となった場合には、ラックとコチニールの誤認を招きかねない。

これに対して、重水素溶媒中での質量分析でラック中の m/z 492 のイオンの挙動を観測すると、Fig. 8 に示したようにこのイオンも重メタノール中では消失し、m/z 502 を最大質量とするピーク群に分裂した。また、コチニールにおける m/z 491 のピークも同様に消失し、m/z 499 を最大質量とする分布に変化した。この変化は Carminic acid 中に 9 個の OH または COOH 基の存在

を反映するものである。この最大質量の違いからコチニール由来の Carminic acid とラック由来の m/z 492 を与える成分との区別が可能である。資料①ならびに②における m/z 492 のイオンは重メタノール中で測定することにより、現代品と同様の挙動を示し、いずれも m/z 502 を最大とするピーク群に分裂した。この挙動は m/z 492 におけるピークがラック中の不純物あるいは経年による分解生成物に由来するものであり、この絨毯中にコチニール由来の Carminic acid を含むものではないことを示している。ラック中の 492Da の質量を与える成分についてはこれまで報告されていないため正確な構造は不明である。今後、この成分についてさらに詳細な検討を要するが、劣化経年資料の分析においてラックとコチニールの特定の際の一つの指標となりうるものと考えられる。

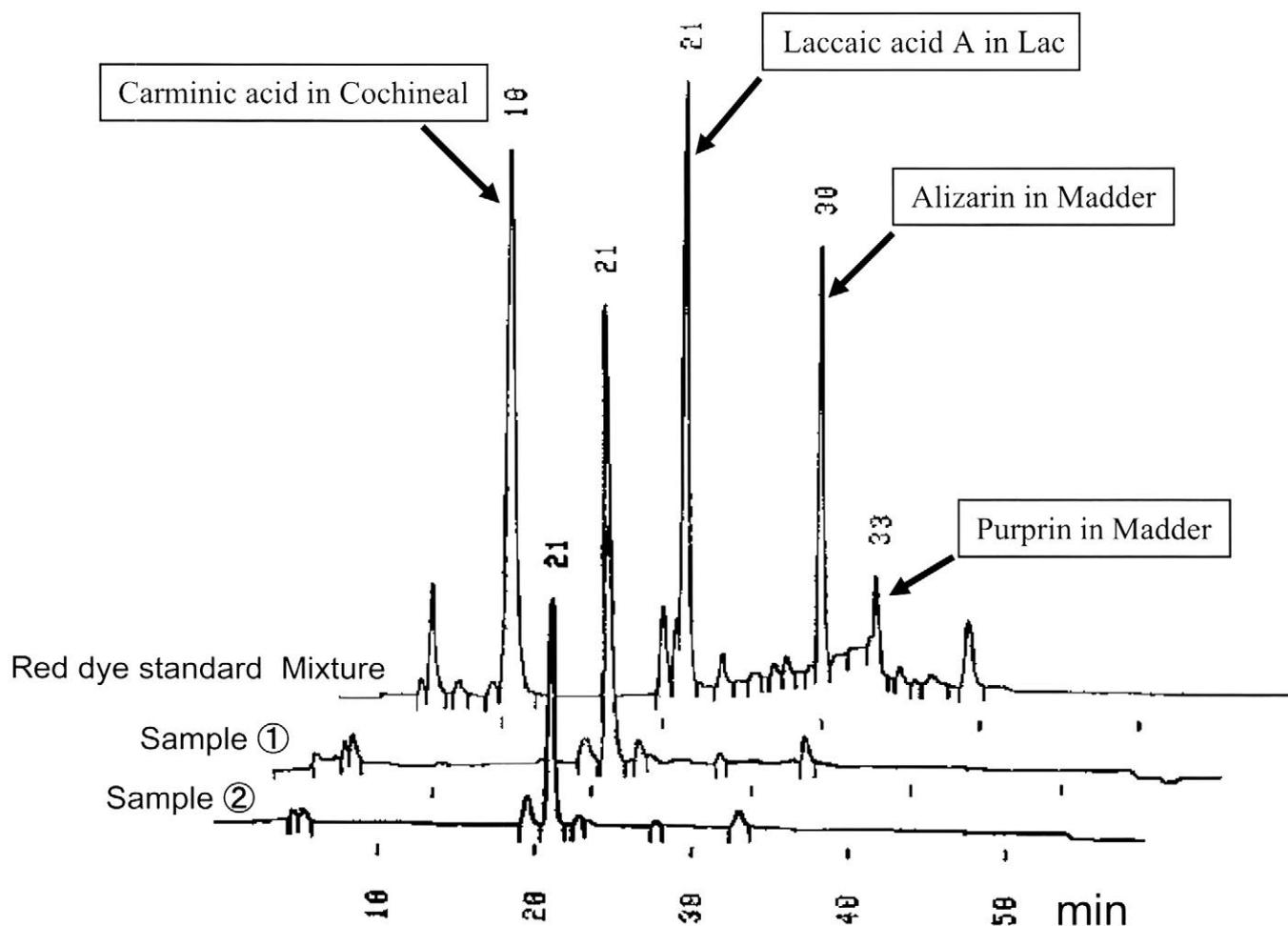


図9 ムガール絨毯資料①、②および赤色染料標準の HPLC クロマトグラム (測定波長 450nm)

Fig.9 HPLC Chromatograms of the Mughal carpet sample ①, ②, and red dye standards (monitored at 450nm).

4.5. 逆相 HPLC による分析

質量分析における結果を検証するために、ODS（オクタデシルシリカゲル）を用いる逆相 HPLC による測定を行った。測定条件は Wouters (Wouters, 1985) による方法を Carminic acid の保持を改善するために Gonzales (Gonzales, 2002) の方法を参考に一部改良したものである。保持時間の比較のために、コチニール、ラック、ケルメスおよび西洋アカネでの染色標品から、同じ条件で抽出し、その抽出液をそのまま測定した。検出波長には吸収極大波長が他のものとは異なる Alizarin の存在を考慮して、450nm を用いた。標準試料における保持時間は、コチニール由来の Carminic acid, ラック由来の Laccaic acid A, ケルメス由来の Kermesic acid, 西洋アカネからの Alizarin, および Purprin の順に完全に分離して溶出し、保持時間を比較することで、これらの染料成分の同定が可能である。

絨毯からの資料①および②の分析はメタノール希釈前の高濃度一次抽出液をそのまま用いて行った。Fig. 9 に示したように、両資料とも保持時間 21 分において主要なピークが観測され、ほぼ単一の着色成分を含むものであった。このピークの保持時間を標準品の保持時間と比較すると、ラック由来の成分とほぼ一致し、絨毯資料①および②の赤色染料成分がいずれもラック由来であることを示した。HPLC による分析は常に標準品との保持

時間の比較を要し、保持時間の予期せぬ変動や偶然の一致による誤認の可能性が排除できない方法である。それに対して今回適用した ESI イオン化による質量分析は、分子構造に基づく質量数と MSⁿ解析による構造情報から一義的に成分の同定が可能な方法である。今回、両者の結果が一致したことから互いの分析結果が相補的に検証されたこととなり、きわめて確度の高い分析結果が得られたものと考えられる。

5. 結語

17 世紀インドムガル時代の製作とされる 2 種の絨毯の赤色染料に対し、微量サンプリングによる質量分析を適用し、いずれもラックが用いられていることを明らかにした。本手法による結果を HPLC 分析で検証し、相補的な結果が得られたところから、実際の文化財資料においても質量分析が有効であることを示した。可視吸収スペクトル法では区別が極めて困難であるコチニールとラックの同定が HPLC に比べて極微量資料を用いるだけで可能であった。

謝辞

本研究の一部は佐々木良子に対する文部科学省科学研究費補助金特定領域研究（課題番号 20032010）により行った。

引用文献

- 佐々木良子・松原淳子・岡田文男・土橋理子・佐々木健 2007「紫円文コプト織り（奈良公園シルクロード交流館蔵）の材質分析—微量分析手法への顕微反射スペクトルと質量分析の適用—」『考古学と自然科学』56 pp.27-39
- 佐々木良子 2008「文化財染織品を科学の眼で見ると・・・」『繊維学会誌』64 pp.36-44
- 佐々木良子・藤井健三・佐々木健 2008「白紬地雪輪波頭に菊文様小袖裂」の非破壊分析」『文化財保存修復学会誌』53 pp.35-53
- 佐々木良子・佐々木健 2009「染織文化財に用いられた染料の微量分析手法の開発（1）ESI イオン化質量分析によるアントラキノン系赤色染料の同定」『考古学と自然科学』59 pp.83-95
- Cardon, D. 2007 *Natural Dyes*, pp.107-166, Arche Type, London
- Gonzales M., Meández, J., Carnero, A, Lobo, M. G., Afonso, A 2002 Optimizing Conditions for the Extraction of Pigments in Cochineals (*Dactylopius Coccus Costa*) using Response Surface Methodology, *J. Agricultural. Food. Chemistry*, 50, pp.6968-6974
- Goormaghtigh, E., Cabiaux, V, and Ruyschaert, J. M. 1994 Determination soluble and membrane

- protein structure by Fourier transform infrared spectroscopy, III., *Subcell Biochem.*, 23, pp.405-450
- Gross, J. H. 2004 *Mass Spectrometry*, pp. 441-474, Springer, New York
- Kajitani N. 2006 Conservation of the Floral Carpet and the Tree Carpet, *Gardens of Eternal Spring, Two Newly Conserved Seventeenth-Century Mughal Carpets in the Frick Collection*, pp.31-39, The Frick Collection, New York
- Lundgren, H. P. 1963 *Ultra Structure of Protein Fibers*, Academic press, NY
- Sasaki, Y., Sato, M., Koezuka, T., Nakajima, T., Maekawa, Z., Sasaki, K. 2002 Mass Spectroscopic Identification of Natural Dyestuffs for Ancient Textiles. *International Congress of the Conservation and Restoration for Archeological Object*, pp.109-112, Nara National Institute of Cultural Properties
- Sasaki, Y., Sato, M., Omura, M., Sasaki, K. 2008 Dye Analysis of Braids Used for Japanese Armor Dating from the 14th to 16th Centuries, *Dyes in History and Archaeology*, 21 pp.119-126
- Sato, M., Sasaki, Y. 2003 Blue and Purple Dyestuffs used for Ancient Textiles, *Dyes in History and Archaeology*, 19, pp.100-105
- Walker D. 1997 *Flowers Underfoot, Indian Carpets of the Mughal Era*, pp.107-113, The Metropolitan Museum of Art, New York
- Wouters, J. 1985 HPLC of Anthraquinones: Analysis of Extracts from Plant and Insects Dyed Textiles, *Studies in Conservation.*, 30, pp.119-128

(2008年11月3日受付, 2009年3月1日受理)

Development of Micro-analytical Techniques for Dyes in Historic Textiles (2) : ESI Mass Spectrometric Analysis of the Dyestuffs Used in 17th Century Mughal Carpets

Yoshiko SASAKI¹⁾, Nobuko KAJITANI²⁾, and Ken SASAKI³⁾

¹⁾ The Museum and Archives, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, JAPAN

²⁾ Conservator Emerita, The Metropolitan Museum of Art, New York, NY, USA

³⁾ Department of Biomolecular Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, JAPAN

We have developed an analytical protocol for accurate identification of dyestuffs in microsampling, by combining two or more instrumental techniques, and have shown the effectiveness of mass spectrometric analysis of the extracted dyestuffs. A methodology using Electrospray Ionization – Ion Trap (ESI-IT) mass spectrometry by combining MSⁿ and deuterium exchange analysis which can provide structural information on the dye molecules, has been applied for the red dyestuff identification of two Indian carpets of the Mughal Dynasty (first half of the 17th Century). Visible absorption spectra of dye extracts from the carpets were almost identical with that of lac or cochineal. ESI-IT analyses gave a molecular mass (m/z 536) indicating Laccaic acid A, main ingredient of Lac dye. ESI-IT MS/MS and MS/MS/MS targeted for the molecular mass showed two successive decarboxylation processes ($-\Delta 44$) by neutral loss, which are a structural indication of laccaic acid A with two carboxyl groups. These results were also verified by HPLC analysis.