

# 分光学的手法による正倉院に伝世する竹帙の色糸に用いられた染料の分析

中村力也<sup>1)</sup>・成瀬正和<sup>2)</sup>

●キーワード：正倉院宝物 (Shosoin treasure), 染料 (dye), 竹帙 (sutra wrapper of bamboo), 光ファイバー反射分光分析 (fiber optics reflectance spectrometry), 非破壊分析 (nondestructive analysis), 暈縹 (*ungen*), 可視分光分析 (visible spectrometry), 蛍光分光分析 (fluorescence spectrometry)

## 1. はじめに

竹帙とは、巻物の文書を束ねて包むための文房具であり、竹ひごに色糸を簀編みして製作される。現存する最も古い竹帙は、敦煌莫高窟で発見された唐時代の帙であり、現在、大英博物館やギメ美術館が所蔵している。我が国においては、正倉院に奈良時代の竹帙が比較的良好な保存状態で伝存し、またこれよりわずかに古い例として法華義疏帙が知られている。さらに時代が下る竹帙の現存例としては、9世紀に製作された高野山竜光院所蔵の経帙や、12世紀に製作された神護寺所蔵の経帙がある。

竹帙は、簀部、縁、頭、外帯、裏、内帯から成る (図1)。簀部は、竹ひごに色糸を編んで飾った本体部分である。縁は、簀部を囲んだ部分であり、正倉院に伝わる最勝王経帙を例にとると、黄地唐花文錦が用いられた部分にあたる。頭は、縁に縫い付けられた山形の部分を指し、頭に付く外帯は、巻物を包んだ帙全体を束ねる役割を担う。裏は、簀部の色糸で飾った面の反対面のことであり、綾や平絹が貼られている例が多い。また、裏に巻物を束ねるための内帯が縫い付けられている例がある。

正倉院に伝わる竹帙の簀部は2種類の形式があり (長崎：1990, 松浦：2004), ひとつは、簀部の竹ひごの全面を色糸で被覆したもの、もうひとつは、竹ひごを部分的に露出させたまま、数条の文様帯を色糸で編

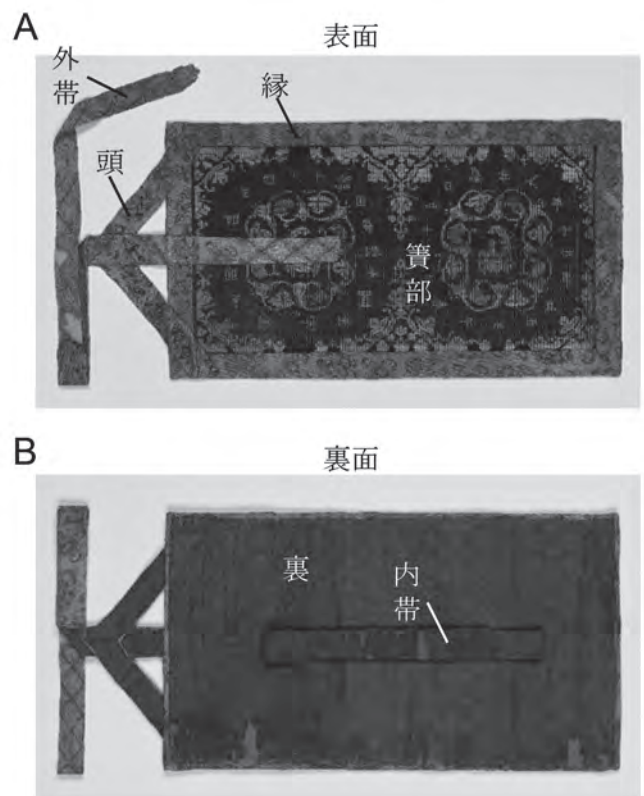


図1 竹帙の各部分の名称；(A) 表面, (B) 裏面。

Fig. 1 Names of parts of a sutra wrapper of bamboo; obverse side (A) and reverse side (B).

んだものである。高野山や神護寺に伝わる竹帙についてもこの2種類の形式に倣って製作されており、正倉院の竹帙は、その後の我が国の竹帙製作の手本ともいえる貴重な品である。正倉院の竹帙に用いられた色糸の種類は多く、色糸を染めた染料を知ることは、当時の竹帙の製作材料の解明のみならず、分析化学の手法によって、保存状態の良い古代染料の現状を把握し、

<sup>1)</sup> 宮内庁正倉院事務所 〒630-8211 奈良県奈良市雑司町 129

<sup>2)</sup> 同上 (現職) 東北芸術工科大学 〒990-9530 山形県山形市上桜田 3-4-5

得られた分析結果を今後の保存に役立てるためにも重要である。

奈良時代を記録した正倉院文書には、「竹繡帙」、「竹縫帙」、「竹彩帙」といった用語がみられる。例えば、天平勝宝五年（753年）の『本経論返送注文』には、「竹彩帙在神王形緋裏組帯」とあり、簀部に彩りある神王形を表わし、緋色の裏裂、組紐の帯を付けた竹帙が存在していたことがわかる。宝亀三年・四年（772年・773年）の文書には、「造帙所」や「縫帙所」といった用語がみえ、帙製作のための専門家集団が存在していたことが指摘されている（渡部：2013）。ただし、これらの文献史料の中で、簀部や縁、裏などの色系に用いられた染料の具体的な記載はわずかに「紅花」しかなく、文献史料から奈良時代の竹帙の色系に用いられた染料の全貌を知ることはできない。

染料の材質を知るには、機器分析が不可欠である。なぜなら、染料はたとえ保存状態が良好であっても、経年によって変退色していることが多く、肉眼観察から種類を判別することは難しいためである。染料の主な分析手法には、可視分光や蛍光分光といった分光学的手法（下山・野田：1994, 松田：1997, Leona and Winter：2001）とクロマトグラフィー（Wouters：1985, 佐々木ら：2007, Mouri and Laursen：2012, 石井ら：2005）とがある。可視分光法や蛍光分光法は、光ファイバーを装置本体に接続することによって、非破壊で分析可能な手法であり、染織品（佐々木ら：2008）や浮世絵（下山ら：1998）、絵図（吉田ら：2016）、壁画（赤田ら：2014）などへの適用例が報告されている。正倉院宝物に関しても、染織品（Nakamura et al.：2009, Nakamura et al.：2014）や工芸品（中村・成瀬：2015, Nakamura and Naruse：2018）、料紙（中村ら：2018）に用いられた色料を分光法により明らかにしてきた。正倉院宝物の分光分析によって見つかった染料には、シコン、アイ、キハダ、カリヤス、アカネ（Nakamura et al.：2009）、ベニバナ（Nakamura et al.：2014）、スオウ（Nakamura and Naruse：2018）、ラック（中村・成瀬：2015）がある。

本稿では、奈良時代の竹帙に用いられた染料の材質解明のため、正倉院に伝わる5枚の竹帙を非破壊分析

法である可視分光分析および蛍光分光分析した結果について論じる。簀部の竹ひごの全面を被覆した竹帙として「最勝王経帙」と「小乗雑経帙」を、簀部の竹ひごを部分的に露出させたまま帯状文様を編んだ竹帙として「竹帙その1～3」を分析対象に選んだ（図2）。これらの竹帙を分析した結果は簡易な報告（中村ら：2014, 2017, 2018）があるが、本論文は、目視では判別できず、また文献史料の記録もほとんどない、奈良時代の竹帙の染料の分析データをまとめた形で掲出して論じる、初めての報告である。

## 2. 実験方法

### 2.1 本研究において分析した正倉院に伝わる竹帙

本調査の対象とした色系はすべて絹製で、オリジナルの部分分光分析した。分析箇所を図3～6に示した。

最勝王経帙（図2A）は、天平14年（742年）在銘の竹帙である。竹ひごを紫色（図3A；p1）と白色の色系で編んだ簀部は、色系で全面を被覆して文様を表わす。縁は黄地唐花文錦であり、緯に黄色（図4A；y3）、紫色（図4A；p13）、緑色（図4A；g6）などの色系を用いる。外帯は赤色（図5A；r12）を用いた暈縞の組緒、内帯は立菱唐草文赤綾（図5A；r13）である。立菱唐草文赤綾は、簀部や頭の裏（図6A；r14 and r15）にも用いられている。

小乗雑経帙（図2B）は、付属する牙牌に記された銘にちなんだ名が付された竹帙である。竹ひごを赤色（r1）、赤紫色（図3B；p2）、紫色（図3B；p3）、橙色（図3B；r2）、青色（図3B；b1）、濃青色（図3B；b2）、白色などの色系を使って編んだ簀部は、色系で全面を被覆して文様を表わす。縁は赤地花文錦であり、緯に緑色（図4B；g7）、濃紫色（図4B；p14）、赤色（図4B；r7）などの色系を用いる。頭は緑地狩獵文錦であり、緯に緑色（図4B；g8）、白色の色系を用いる。簀部や頭の裏に赤色平絹（図6B；r16 and r17）を貼る。内外の帯は欠失する。

竹帙その1（図2C）の簀部は、竹ひごを色系で編んで太細の十一条の文様帯を表し、竹ひごが部分的に表面に露出する。幅広の文様帯は青系／赤紫系暈縞と



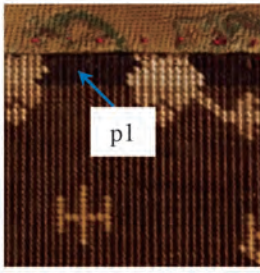
図2 本研究において分析した正倉院の竹帙：最勝王経帙 (A), 小乗雑経帙 (B), 竹帙その1(C), 竹帙その2(D), 竹帙その3(E).  
 Fig. 2 Sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin analyzed in this study: Sutra wrappers for *saisho-ohkyo* (A), *shojoh-zakkyo* (B), and unknown sutras No. 1-3(C-E).

緑系／赤紫系暈縞の2種類があり、いずれも幾何学的な花文を表わす。青系／赤紫系暈縞には、濃紫色 (図3C ; p8), 青色 (図3C ; b3 ~ 5), 赤色 (図3C ; r3), 赤紫色 (図3C ; p4), 紫色 (図3C ; p5), 白茶色の色糸を、緑系／赤紫系暈縞には、濃紫色 (図3C ; p9), 緑色 (図3C ; g1 and g2), 黄色 (図3C ; y1), 赤色 (図3C ; r4), 橙色, 赤紫色 (図3C ; p7), 紫色 (図3C ; p6), 白茶色の色糸を用いる。幅狭の文様帯は、青色 (図3C ; b6) 1色の色糸が用いられて

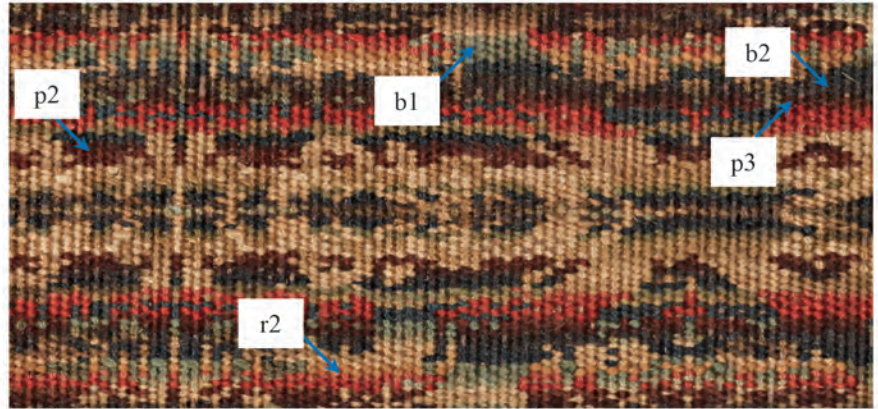
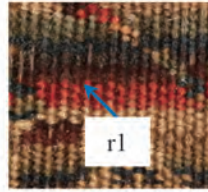
いるものや、黄緑色 (図3C ; g3), 濃紫色 (図3C ; p10), 白茶色などの色糸が用いられているもの、縹色 (図3C ; b7), 白茶色の2色の色糸が用いられているものがある。縁・内外の帯・裏裂は欠失する。

竹帙その2 (図2D) は、竹帙その1の類品であり、太細の十一条の文様帯を表わし、竹ひごを部分的に表面に露出させる。本宝物については、竹帙その1の未分析であった幅太の緑系／赤系暈縞の橙色 (図3D ; r5) と、竹帙その1にはない幅狭の橙色 (図3D ; r6)

A 最勝王経帙

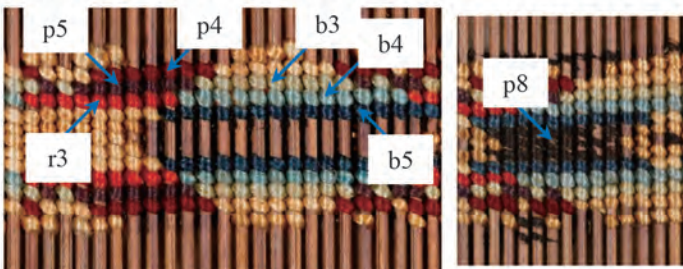


B 小乗雑経帙

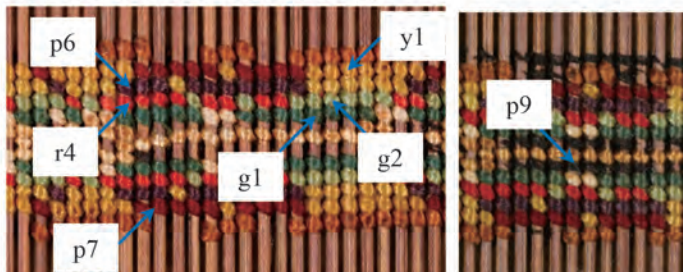


C 竹帙その1

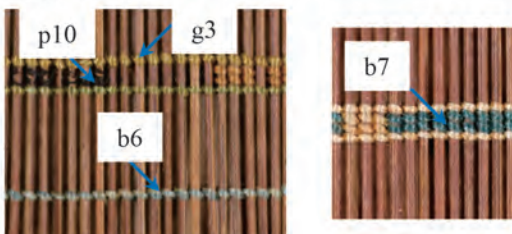
幅太文様帯 (青系/赤紫系量綱)



幅太文様帯 (緑系/赤紫系量綱)

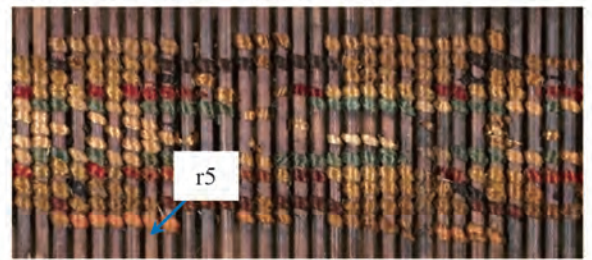


幅狭文様帯

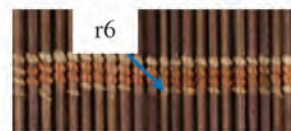


D 竹帙その2

幅太文様帯 (緑系/赤紫系量綱)

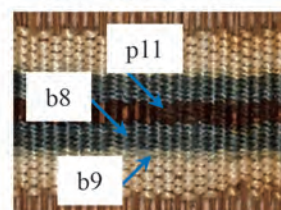


幅狭文様帯



E 竹帙その3

文様帯 (青系量綱)



文様帯 (緑系量綱)

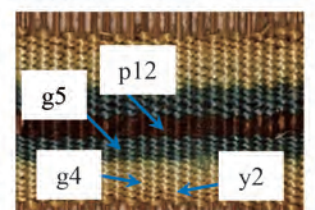


図3 正倉院に伝わる竹帙の篋部の分析箇所：最勝王経帙 (A), 小乗雑経帙 (B), 竹帙その1 (C), 竹帙その2 (D), 竹帙その3 (E).

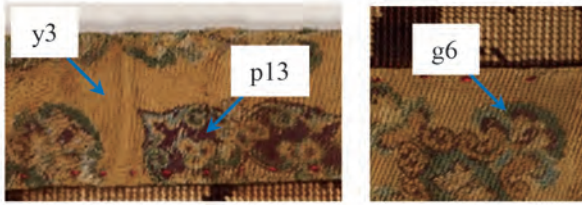
Fig. 3 Analyzed points of the bodies in the sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin : Sutra wrappers for *saisho-ohkyo* (A), *shojoh-zakkyo* (B), and unknown sutras No. 1-3 (C-E).

の文様帯に用いられた染料解明のため、分析対象とした。緑・頭・内外の帯・裏裂は欠失する。

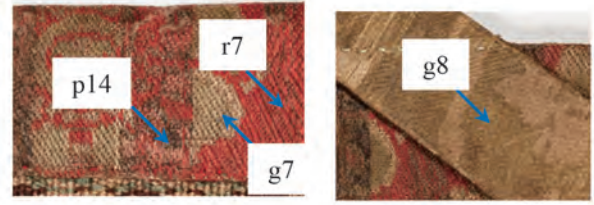
竹帙その3 (図2E) の篋部は、竹ひごを色系で編んで七条の文様帯を表わし、竹ひごが部分的に表面に

露出する。文様帯は、濃紫色 (図3E;p11), 青色 (図3E; b8 and b9), 白色の量綱縞と、濃紫色 (図3E; p12), 緑色 (図3E; g4 and g5), 黄色 (図3E; y2) の量綱縞とからなる。緑は鴛鴦文量綱縞であり、緯に、

A 最勝王経帙



B 小乗雑経帙



C 竹帙その3

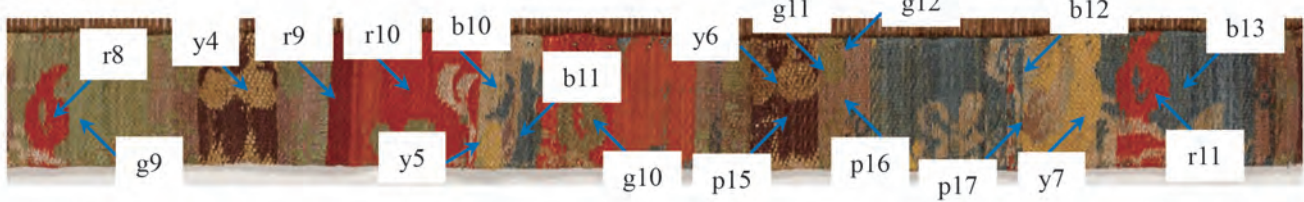
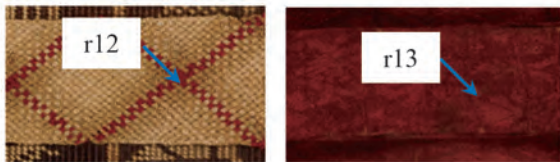


図4 正倉院に伝わる竹帙の縁／頭の分析箇所：最勝王経帙 (A), 小乗雑経帙 (B), 竹帙その3(C).

Fig. 4 Analyzed points of the hems or head in the sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin : Sutra wrappers for *saishō-ōkyō* (A), *shōjō-zakkyō* (B), and an unknown sutra No. 3(C).

A 最勝王経帙



B 竹帙その3

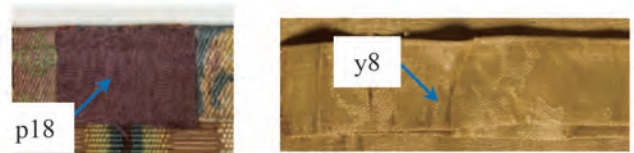
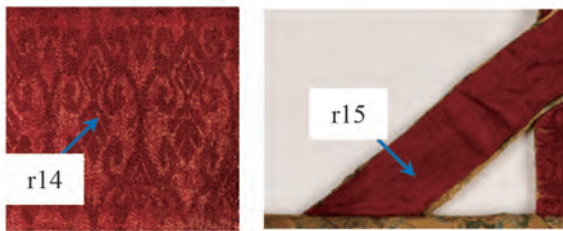


図5 正倉院に伝わる竹帙の帯の分析箇所：最勝王経帙 (A), 竹帙その3(B).

Fig. 5 Analyzed points of the bands attached with the sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin : Sutra wrappers for *saishō-ōkyō* (A) and an unknown sutra No. 3(B).

A 最勝王経帙



B 小乗雑経帙



C 竹帙その3



図6 正倉院に伝わる竹帙の裏の分析箇所：最勝王経帙 (A), 小乗雑経帙 (B), 竹帙その3(C).

Fig. 6 Analyzed points of the reverse sides in the sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin : Sutra wrappers for *saishō-ōkyō* (A), *shōjō-zakkyō* (B), and an unknown sutra No. 3(C).

赤色 (図4C:r8 ~ 11), 白色, 黄色 (図4C:y4 ~ 7),  
 緑色 (図4C:g9 ~ 12), 青色 (図4C:b10 ~ 13),

紫色 (図4C;p15 ~ 17) などの色糸を用いて文様を  
 織り出す。外帯に紫色平絹 (図5B;p18), 内帯に黄

色平絹（図 5B；y8）を用いるが、現在、外帯は縁に痕跡が残るのみとなっている。簀部の裏に黄色平絹（図 6C；y9）を、頭の裏に黄緑綾（図 6C；g13）を貼る。

## 2.2 比較試料

比較試料の調製は、既報（Nakamura et al.：2009）に従った。ニホンアカネ、ベニバナ、スオウ、ラック、キハダ、カリヤス、クチナシ、シコン、アイを染料とし、絹布に染色して比較試料とした。カリヤスは光による影響を受けやすく、劣化に伴い変化するスペクトルの挙動を確認するために十分な期間（120 日間）、日光に曝露した比較試料を追加で調製した。

## 2.3 可視反射分光分析

可視分光分析では、オーシャンオプティクス社製の分光器：USB4000 とタンダステン・ハロゲン光源：LS-1 に、同軸の光ファイバプローブ：R400 - 7 - UV / Vis（コア径：150  $\mu\text{m}$ ）を接続した装置を用いた。試料に対する照射角度は 45°、光ファイバプローブの先端と試料との平均距離は 5 mm に設定した。スペクトル分解能は 2.5 nm とし、400 ~ 800 nm のスペクトルを取得した。標準板にセラミックス製標準白色板（（財）日本色彩研究所）を用いた。反射スペクトルの二次微分では、計算ソフトにオリジン ver. 7.5 を用い、反射スペクトルを Savitzky-Golay 法（Savitzky and Golay：1964, Madden：1978）により、多項式次数：3 次、スムージングポイント：17 点の条件で計算した。

## 2.4 蛍光分光分析

蛍光分光分析では、堀場製作所社製の FluoroMax - 3 に、同軸の光ファイバプローブ：1950 - 2M（コア径：400  $\mu\text{m}$ ）を接続した装置を用いた。試料に対する照射角度は 90°、励起側スリット幅は 5 nm、蛍光側のスリット幅は 3 nm、光ファイバプローブと試料との平均距離は 1 mm に設定した。励起波長：300 ~ 600 nm（波長間隔：12.5 nm）、蛍光波長：300 ~ 700 nm（スペクトル分解能：1.0 nm）のスペクトルを取得した。

表 1 正倉院の竹帙の紫色系統・青色系統の部分の可視分光分析  
Table 1 Visible reflectance spectrometry of purple and blue areas in the sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin

部位	No.	宝物	可視分光 $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	同定染料
紫色系統				
簀部				
	p1	最勝王経帙	550, 600	シコン
	p2	小乗雑経帙	505, 555	アカネ
	p3	小乗雑経帙	not detected	不明
	p4	竹帙その 1	505, 555	アカネ
	p5	竹帙その 1	550, 605	シコン
	p6	竹帙その 1	550, 605	シコン
	p7	竹帙その 1	505, 565	アカネ
	p8	竹帙その 1	not detected	不明
	p9	竹帙その 1	not detected	不明
	p10	竹帙その 1	not detected	不明
	p11	竹帙その 3	not detected	不明
	p12	竹帙その 3	not detected	不明
緑・頭				
	p13	最勝王経帙	550, 600	シコン
	p14	小乗雑経帙	not detected	不明
	p15	竹帙その 3	550, 600	シコン
	p16	竹帙その 3	550, 600	シコン
	p17	竹帙その 3	550, 600	シコン
帯				
	p18	竹帙その 3	550, 600	シコン
青色系統				
簀部				
	b1	小乗雑経帙	685	アイ
	b2	小乗雑経帙	695	アイ
	b3	竹帙その 1	675	アイ
	b4	竹帙その 1	685	アイ
	b5	竹帙その 1	700	アイ
	b6	竹帙その 1	680	アイ
	b7	竹帙その 1	695	アイ
	b8	竹帙その 3	685	アイ
	b9	竹帙その 3	675	アイ
緑・頭				
	b10	竹帙その 3	690	アイ
	b11	竹帙その 3	700	アイ
	b12	竹帙その 3	680	アイ
	b13	竹帙その 3	700	アイ

## 3. 結果と考察

### 3.1 紫色系統

紫色系統の部分の染料の同定には可視分光法を用いた。文化財を対象とした可視分光分析では、観測される反射スペクトルは、現代の素材で調製した比較試料と比べて、可視域での反射率が低く、また、絹染織品は経年劣化により黄化していることから、400 ~ 450 nm における反射率がさらに低くなる傾向がある。反射率の低いスペクトルでは、色料由来の屈曲点は不明瞭である場合が多いため、反射スペクトルを不明瞭な屈曲点の検出に有効な二次微分処理し、解析した。分析結果を表 1 にまとめた。分析結果の代表例として、最勝王経帙の簀部の紫色（p1）、竹帙その 1 の簀部の青系／赤紫系暈縹の赤紫色（p4）、竹帙その 3 の簀部の青系暈縹の濃紫色（p8）の反射スペクトル、およ

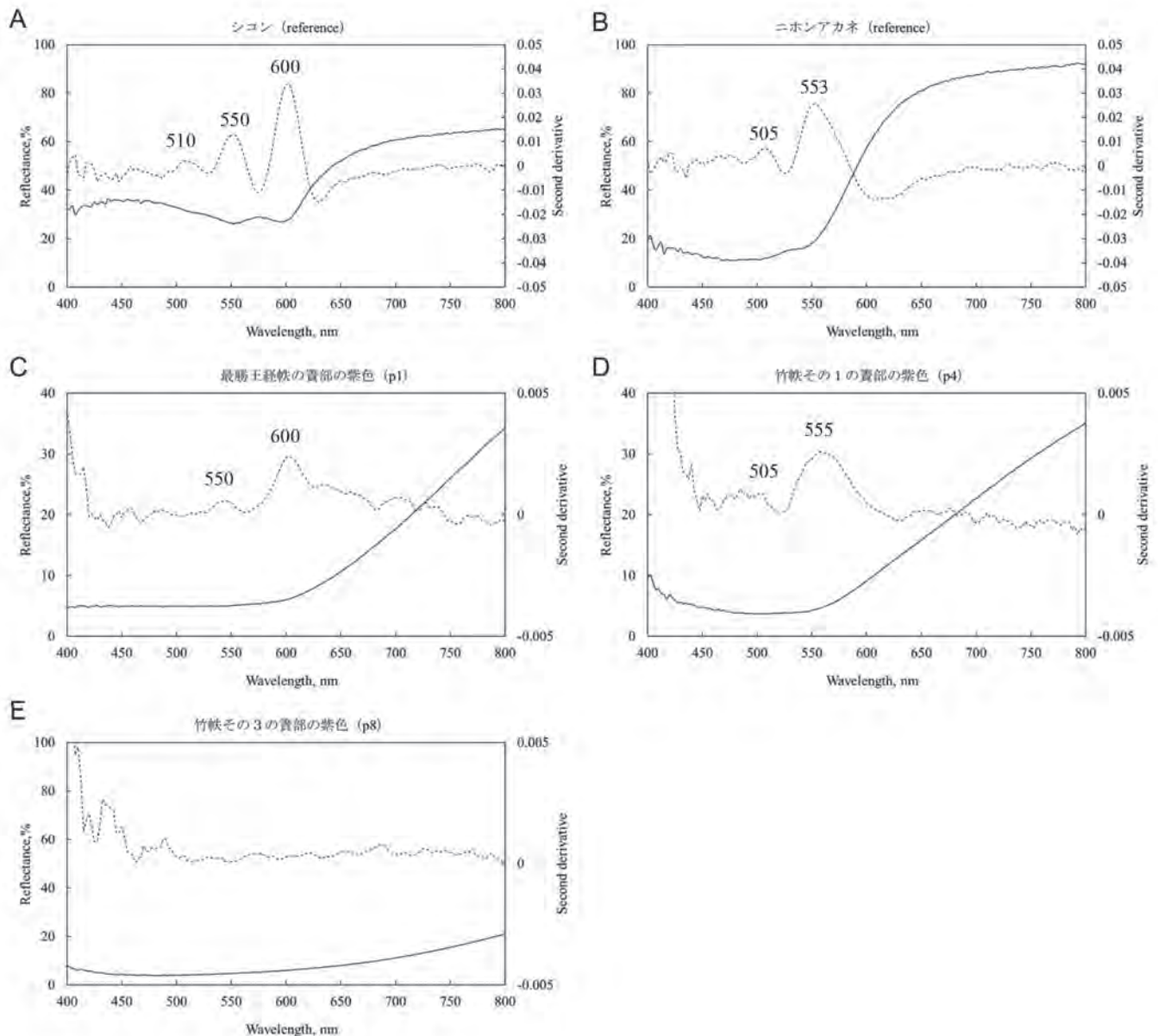


図7 シロン比較試料 (A), アカネ比較試料 (B), 最勝王経帙の巻部の紫色 (p1; C), 竹帙その1の巻部の赤紫色 (p4; D), 竹帙その3の巻部の濃紫色 (p8; E) の可視反射スペクトルと二次微分スペクトル。実線および破線は、それぞれ反射率曲線、二次微分曲線を示す。  
 Fig. 7 Visible reflectance and second-derivative spectra of gromwell reference (A), *akane* madder reference (B), purple area of the body of the sutra wrapper for *saisho-ohkyo* (p1; C), purple area of the body of the sutra wrapper No. 1 (p4; D), and purple area of the body of the sutra wrapper No. 3 (p8; E). Solid and dashed lines show reflectance and second-derivative curves, respectively.

びそれらの二次微分スペクトルを図7に示す。

p1の反射スペクトルはS字形であり、600～800 nmにおいて反射率が上昇した。反射スペクトルを二次微分して解析すると、550 nmと600 nmに極大がみられ、シロンの比較試料のスペクトルの極大波長とほぼ一致した。竹帙その1の巻部 (p5 and p6) や最勝王経帙の縁 (p13), 竹帙その3の縁 (p15～18) や外帯 (p19) の紫色についてもシロンに特有なスペクトルが観測された (表1)。

p4の反射スペクトルもS字形であり、550～800 nmに反射率の上昇がみられた。二次微分スペクトル

には500 nmと550 nm付近に極大があり、アカネの比較試料の測定により観測されたスペクトルの形状および極大波長とほぼ一致した。小乗雑経帙の巻部の赤紫色 (p2), 竹帙その1の巻部の緑系/赤紫系暈縞の赤紫色 (p7) についてもアカネに特有なスペクトルが観測された (表1)。アカネの植物種には、ニホンアカネ (*Rubia akane*) や西洋アカネ (*Rubia tinctorum*), インドアカネ (*Rubia cordifolia*) 等のアカネがあり、染料として用いられてきた (Cardon: 2007, Mouri and Laursen: 2012)。本方法では、正倉院の竹帙の色系に用いられたアカネがどのアカネに相当す

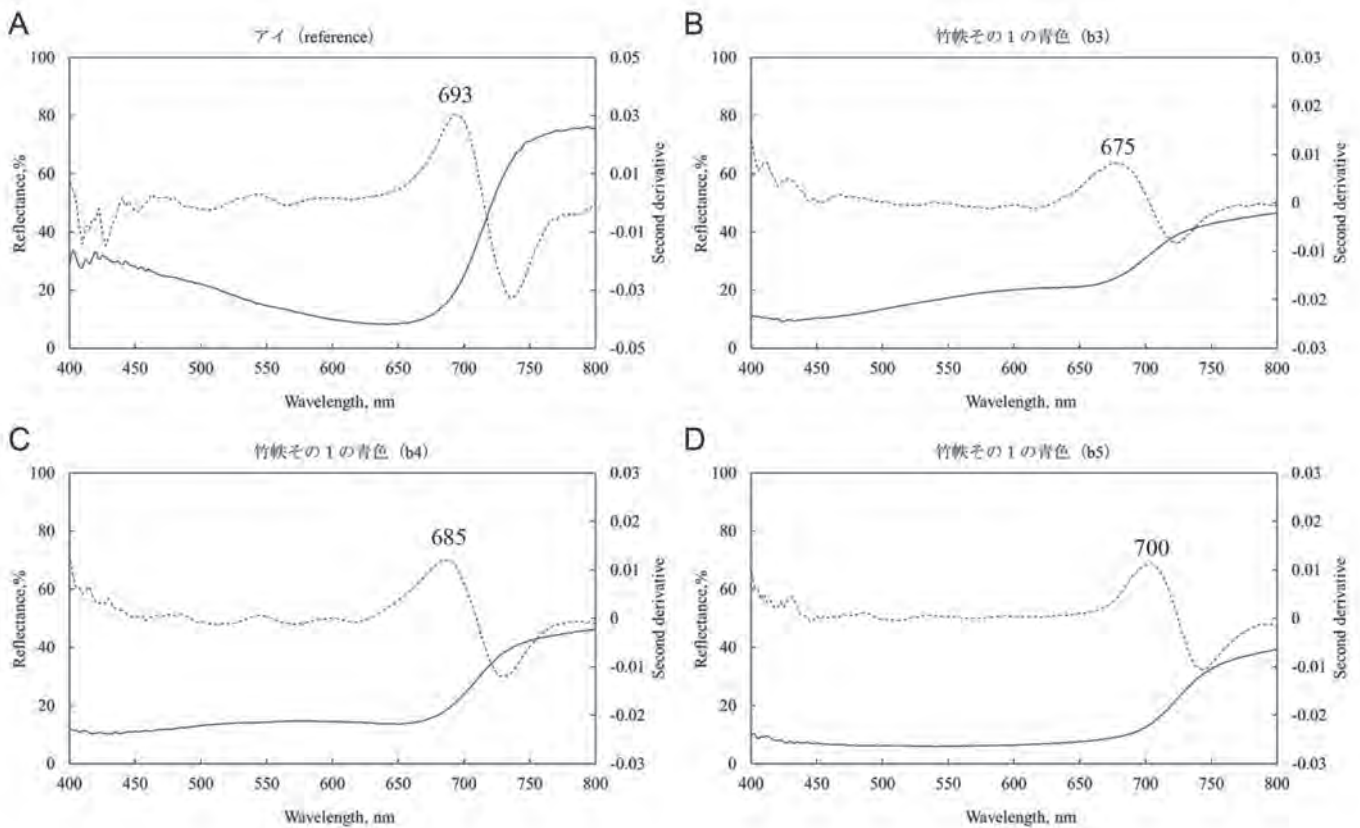


図8 アイ比較試料 (A), 竹帙その1の篋部の青色 (B-D; b3-5) の可視反射スペクトルと二次微分スペクトル。実線および破線は、それぞれ反射率曲線、二次微分曲線を示す。

Fig. 8 Visible reflectance and second-derivative spectra of knotweed reference (A) and the blue areas of the body of the sutra wrapper No. 1 (B-D; b3-5). Solid and dashed lines show reflectance and second-derivative curves, respectively.

るのかは特定できなかった。しかし、色糸が我が国近辺において製作された事情を勘案すると、ニホンアカネである可能性が高い。

p8の反射スペクトルには、可視域において明瞭な屈曲点はみられなかった。スペクトルを二次微分して解析したが極大はみとめられず、染料を同定することは難しかった。同様の要因から、竹帙その1の篋部の濃紫色 (p9 and p10), 小乗雑経帙の篋部や緑の濃紫色 (p3 and p14), 竹帙その3の篋部の濃紫色 (p11 and p12) についても染料は不明である (表1)。

以上の分析結果より、紫色系統の色を呈する色糸には、シコンやアカネが用いられていることがわかった。アカネが同定された色糸を目視観察すると、シコンが同定された色糸と比べてやや赤みの強い傾向があった。また、濃紫色については、可視分光分析による染料の同定が難しいこともわかった。

### 3.2 青色系統

青色系統の部分の染料同定には可視分光法を用い、

表2 正倉院の竹帙の黄色系統の部分の蛍光分光分析

Table 2 Fluorescence reflectance spectrometry of yellow areas in the sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin

部位	No.	宝物名	蛍光分光		同定染料
			$\lambda_{\text{excmax}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emmax}}$ (nm)	
篋部	y1	竹帙その1	363, 438	529	キハダ
	y2	竹帙その3	363, 438	523	キハダ
緑・頭	y3	最勝王経帙	363, 438, 538	522, 571	キハダ, ベニバナ
	y4	竹帙その3	363, 438	521	キハダ
	y5	竹帙その3	375, 438	509	カリヤス
	y6	竹帙その3	363, 438	521	キハダ
	y7	竹帙その3	375, 400, 438	518	カリヤス
帯	y8	竹帙その3	363, 450	528	キハダ
	y9	竹帙その3	363, 450	527	キハダ

観測された反射スペクトルを二次微分して解析した。青色系統の分析結果を表1にまとめた。分析結果の代表例として、竹帙その1の篋部の青系/赤紫系暈縞の青色 (b3~5) の反射スペクトル、およびそれらの二次微分スペクトルを図8に示す。この暈縞の青色は、b3が最も淡色で、b4, b5の順に濃色になる。

図8に示した反射スペクトルはいずれもS字形であり、650~750 nmの波長域で反射率が上昇し、スベ



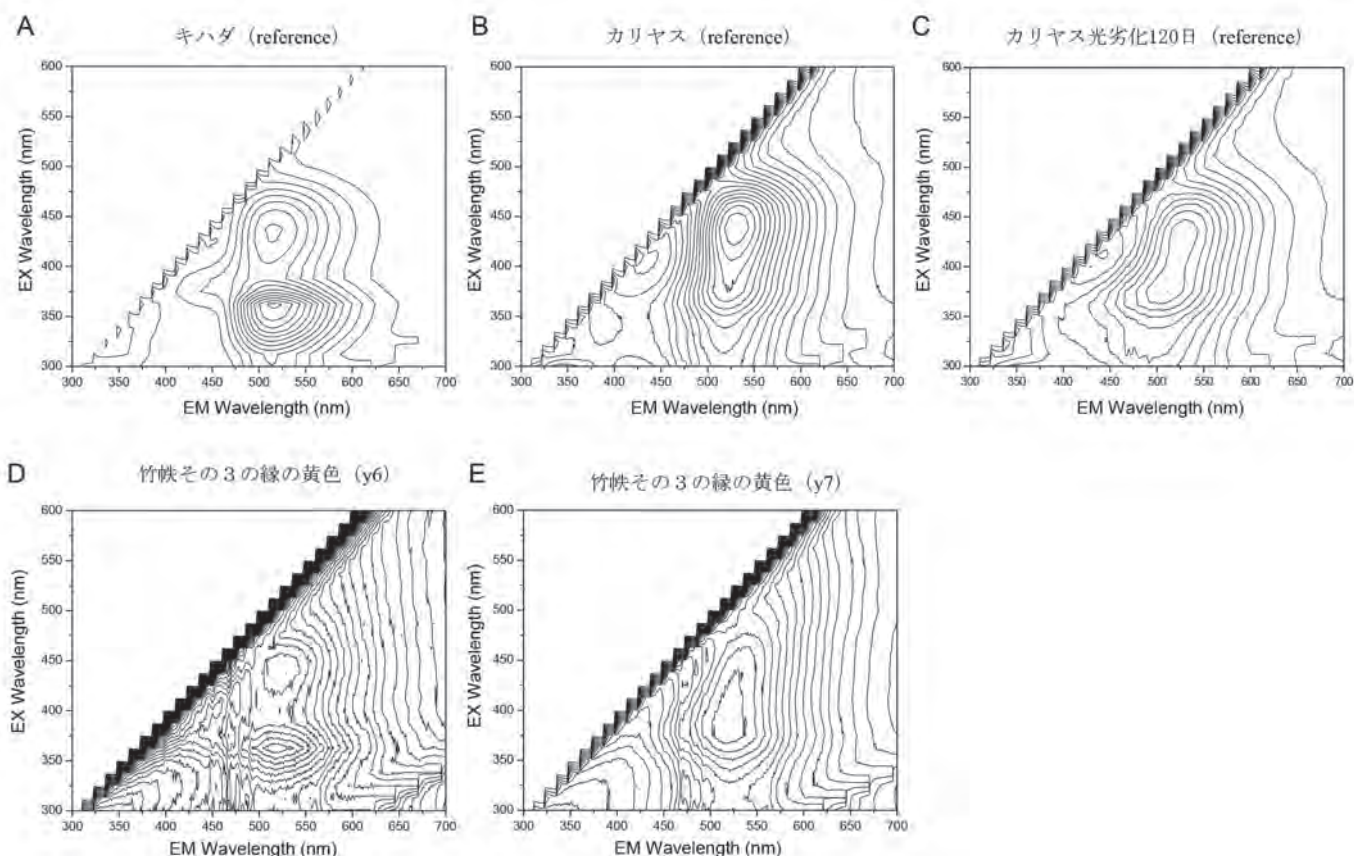


図9 キハダ比較試料 (A), カリヤス比較試料 (B), カリヤス光劣化比較試料 (C), 竹帙その3の縁の黄色 (y6とy7; D, E) の3次元蛍光スペクトル。

Fig. 9 Excitation - emission matrix fluorescence spectra of Amur cork tree reference (A), eulalia reference (B), eulalia reference degraded by light for 120 days (C), and the yellow areas of the hem of the sutra wrapper No. 3 (y6 and y7; D and E).

クトルの形状はアイに特有なものであった。青色各色の二次微分スペクトルを比較すると、濃色になるにつれて極大が長波長に現れる傾向があった。これは、濃色のb4, b5のスペクトルが正反射の影響を受けて歪んだためと考えられる (Vitorino et al.; 2015, Bisulca et al.; 2008)。小乗雑経帙の簀部 (b1 and b2), 竹帙その3の簀部 (b8 and b9) や縁 (b11 ~ 15) の青色についても、アイに特有な反射スペクトルが観測され、分析した青色系統の部分のすべてにアイが用いられていることがわかった (表1)。

### 3.3 黄色系統

黄色染料については、紫外域における情報が重要であるが (Nakamura et al.; 2009), 可視反射分光法では紫外域の情報は得られない。今回の分析では光ファイバプローブを装着した可視分光分析装置を用いたため黄色染料の判別は難しく、この問題を解決する目的で蛍光分光法を採用した。分析結果を表2にまとめ

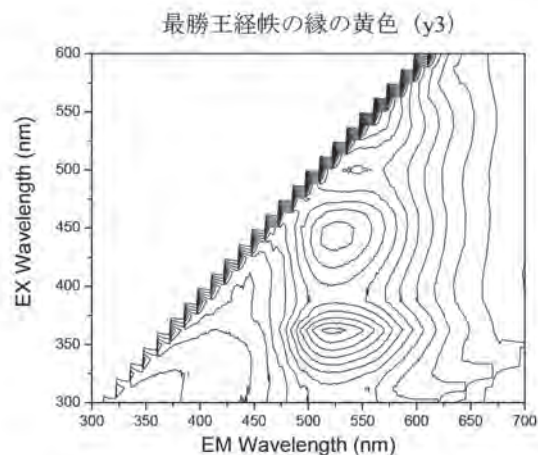


図10 最勝王経帙の縁の黄色 (y3) の3次元蛍光スペクトル。

Fig.10 Excitation - emission matrix fluorescence spectrum of the yellow area of the hem of the sutra wrapper for saisho-okyo (y3).

た。分析結果の代表例として、竹帙その3の縁の黄色 (y6 and y7) の3次元蛍光スペクトルを図9に示す。

y6については、3次元蛍光スペクトルにおいて、励起波長 ( $\lambda_{ex}$ ): 363 nm / 蛍光波長 ( $\lambda_{em}$ ): 521 nm および  $\lambda_{ex}$ : 438 nm /  $\lambda_{em}$ : 521 nm を中心とした等

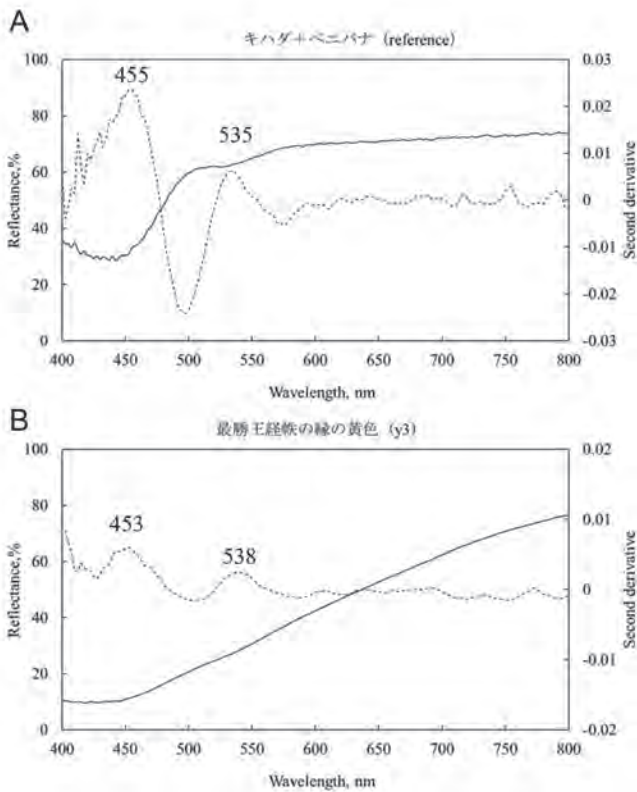


図11 キハダ+ベニバナ比較試料 (A), 最勝王経帙の縁の黄色 (B, y3) の可視反射スペクトルと二次微分スペクトル。実線および破線は、それぞれ反射率曲線、二次微分曲線を示す。

Fig.11 Visible reflectance and second-derivative spectra of safflower red with Amur cork tree (reference) (A), the yellow area of the hem of the sutra wrapper for *saisho-okyo* (B; y3). Solid and dashed lines show reflectance and second-derivative curves, respectively.

高線がみられ、これらの極大波長はキハダ比較試料の極大波長とほぼ一致した。一方、y7の3次元蛍光スペクトルには、 $\lambda_{ex} : 375 \text{ nm} / \lambda_{em} : 518 \text{ nm}$  に蛍光

極大がみられ、この蛍光特性はカリヤスで染めた絹を日光に120日間暴露した比較試料のスペクトルにみられる特性に近かった。カリヤスで染めた絹は元来、 $\lambda_{ex} : 438 \text{ nm} / \lambda_{em} : 550 \text{ nm}$  を中心とした等高線を示すが、日光に暴露すると、 $\lambda_{ex} : 438 \text{ nm}$  のピーク強度は減少し、それに伴って、 $\lambda_{ex} : 375 \text{ nm}$  のピークが顕在化する傾向がある (図9B and C)。正倉院の竹帙の色糸は製作から1250年以上経過しており、y7の黄色は光劣化を受けていることが示唆された。

竹帙その3の縁の黄色部分 (y4 ~ y7) について、紫地に表わされた花文 (y4 and y6) から同定された染料はキハダ、橙地や縹地に表わされた鴛鴦文 (y5 and y7) から同定された染料はカリヤスであった (表2, 図4C)。正倉院の錦の中で、キハダとカリヤスとが同居する例は珍しい。キハダが同定された部分とカリヤスが同定された部分の色相はほぼ同じであり、目視では判別できない。キハダが同定された部分とカリヤスが同定された部分とは不連続であることから、この錦は、鴛鴦文を表わすために、カリヤスによる黄色 / 縹色 / 淡青色 / 橙色 / 淡紫色の色糸のセットを、一方、花文を表わすために、キハダによる黄色 / 紫色の色糸のセットを、あらかじめ準備したうえで製作されたことがわかる。

竹帙その1の簀部の黄色 (y1), 竹帙その3の簀部 (y2) や内帯 (y8), 裏 (y9) の黄色については、い

表3 正倉院の竹帙の緑色系統の部分の可視分光・蛍光分光分析

Table 3 Visible and fluorescence reflectance spectrometry of green areas in the sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin

部位	No.	宝物名	可視分光 $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	蛍光分光		同定染料
				$\lambda_{\text{exmax}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emmax}}$ (nm)	
簀部	g1	竹帙その1	695	363, 438	519	アイ, キハダ
	g2	竹帙その1	690	363, 438	520	アイ, キハダ
	g3	竹帙その1	680	363, 438	521	アイ, キハダ
	g4	竹帙その3	675	363, 438	521	アイ, キハダ
	g5	竹帙その3	695	363, 438	513	アイ, キハダ
縁・頭	g6	最勝王経帙	685	363, 438	513	アイ, キハダ
	g7	小乗経帙	670	363, 450	517	アイ, キハダ
	g8	小乗経帙	680	363, 438	519	アイ, キハダ
	g9	竹帙その3	680	363, 438	520	アイ, キハダ
	g10	竹帙その3	690	363, 438	518	アイ, キハダ
	g11	竹帙その3	685	363, 438	521	アイ, キハダ
	g12	竹帙その3	695	363, 438	509	アイ, キハダ
裏	g13	竹帙その3	680	363, 450	525	アイ, キハダ

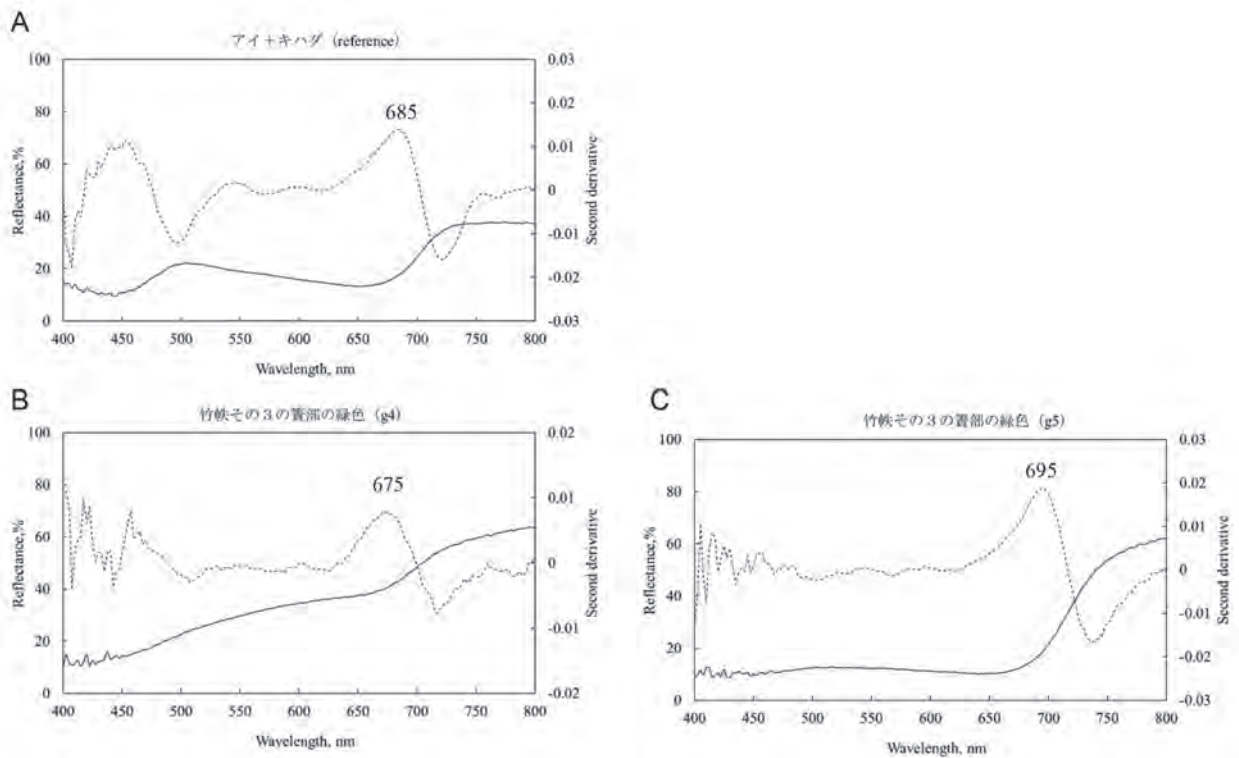


図 12 アイ+キハダ比較試料 (A), 竹帙その 3 の簀部の緑色 (B and C; g4 and g5) の可視反射スペクトルと二次微分スペクトル. 実線および破線は, それぞれ反射率曲線, 二次微分曲線を示す.

Fig.12 Visible reflectance and second-derivative spectra of knotweed with Amur cork tree(reference) (A) and the green areas of the body of the sutra wrapper No. 3(B and C; g4 and g5). Solid and dashed lines show reflectance and second-derivative curves, respectively.

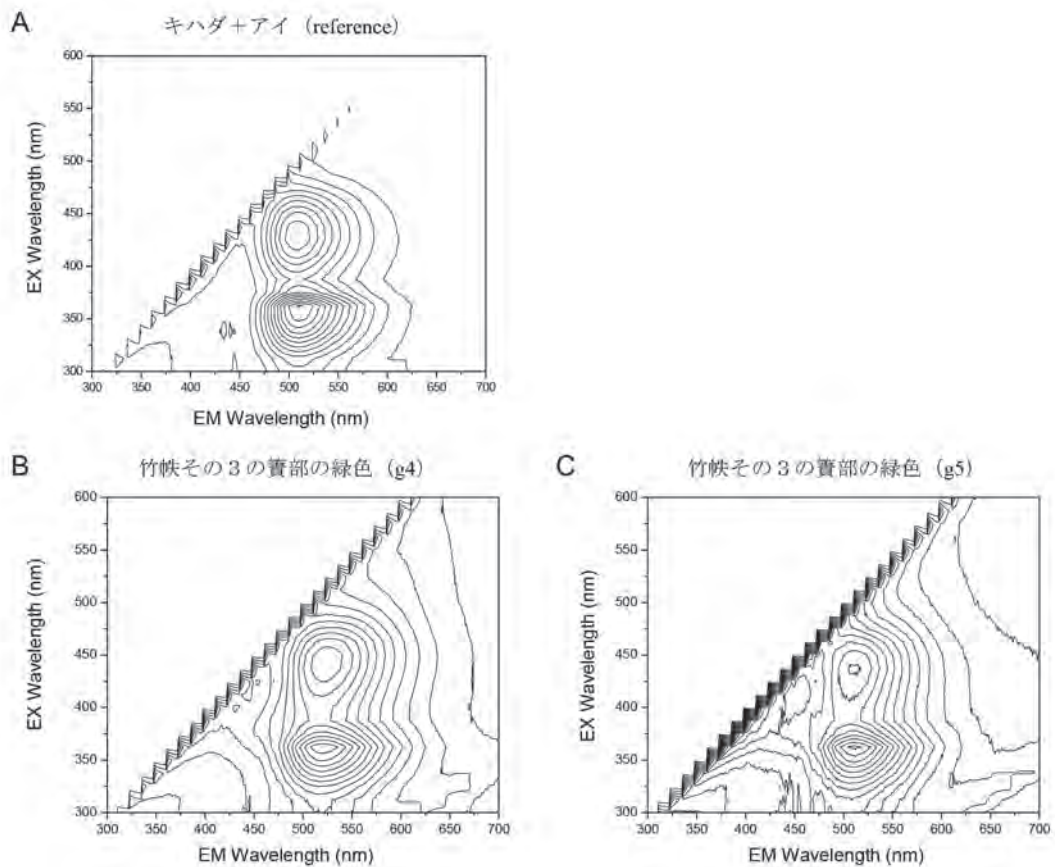


図 13 キハダ+アイ比較試料 (A), 竹帙その 3 の簀部の緑色 (B and C; g4 and g5) の 3 次元蛍光スペクトル.

Fig.13 Excitation - emission fluorescence matrix spectra of the reference of Amur cork tree with knotweed(A), and the green areas of the body of the sutra wrapper No. 3(B and C; g4 and g5).

ずれもキハダに特有な3次元蛍光スペクトルが観測された(表2)。

最勝王経帙の緑の黄色部分(y3)の3次元蛍光スペクトルには、キハダ由来のピーク( $\lambda_{ex}$ : 363, 438 nm,  $\lambda_{em}$ : 522 nm)のほかに、 $\lambda_{ex}$ : 538 nm /  $\lambda_{em}$ : 571 nmに赤色染料由来のピークがみられた(図10)。そこで、可視分光法によりy3の反射スペクトルを取得し、二次微分して解析したところ、極大波長が538 nmにみられ、ベニバナの比較試料の極大波長とほぼ一致した(図11)。したがって、y3の色系にはキハダにベニバナが重ね染めされていることがわかった。図11B中にみられる453 nmの極大はキハダに由来する吸収である。

### 3.4 緑色系統

古代の染織品の緑色は、青色染料と黄色染料とを重ね染めすることによって表わされたとされる。緑色系統の部分の分析では、青色染料の同定に可視分光法を、

表4 正倉院の竹帙の赤色系統の可視分光分析

Table 4 Visible and fluorescence reflectance spectrometry of red areas in the sutra wrappers of bamboo stored in Shosoin

部位	No.	宝物名	可視分光 $\lambda_{max}$ (nm)	同定染料
黄部	r1	小乗維経帙	500, 560	アカネ
	r2	小乗維経帙	555	不明
	r3	竹帙その1	505, 555	アカネ
	r4	竹帙その1	505, 555	アカネ
	r5	竹帙その2	500, 550	アカネ
	r6	竹帙その2	505, 550	アカネ
緑・頭	r7	小乗維経帙	500, 550	アカネ
	r8	竹帙その3	505, 550	アカネ
	r9	竹帙その3	500, 555	アカネ
	r10	竹帙その3	505, 555	アカネ
	r11	竹帙その3	500, 550	アカネ
帯	r12	最勝王経帙	505, 565	アカネ
	r13	最勝王経帙	505, 570	アカネ
裏	r14	最勝王経帙	505, 575	アカネ
	r15	最勝王経帙	505, 580	アカネ
	r16	小乗維経帙	505, 550, 570	アカネ
	r17	小乗維経帙	505, 550, 575	アカネ

黄色染料の同定に蛍光分光法を用いた。分析結果を表3にまとめた。分析結果の代表例として、竹帙その3の黄部の緑系暈縞の緑色(g4 and g5)の反射スペク

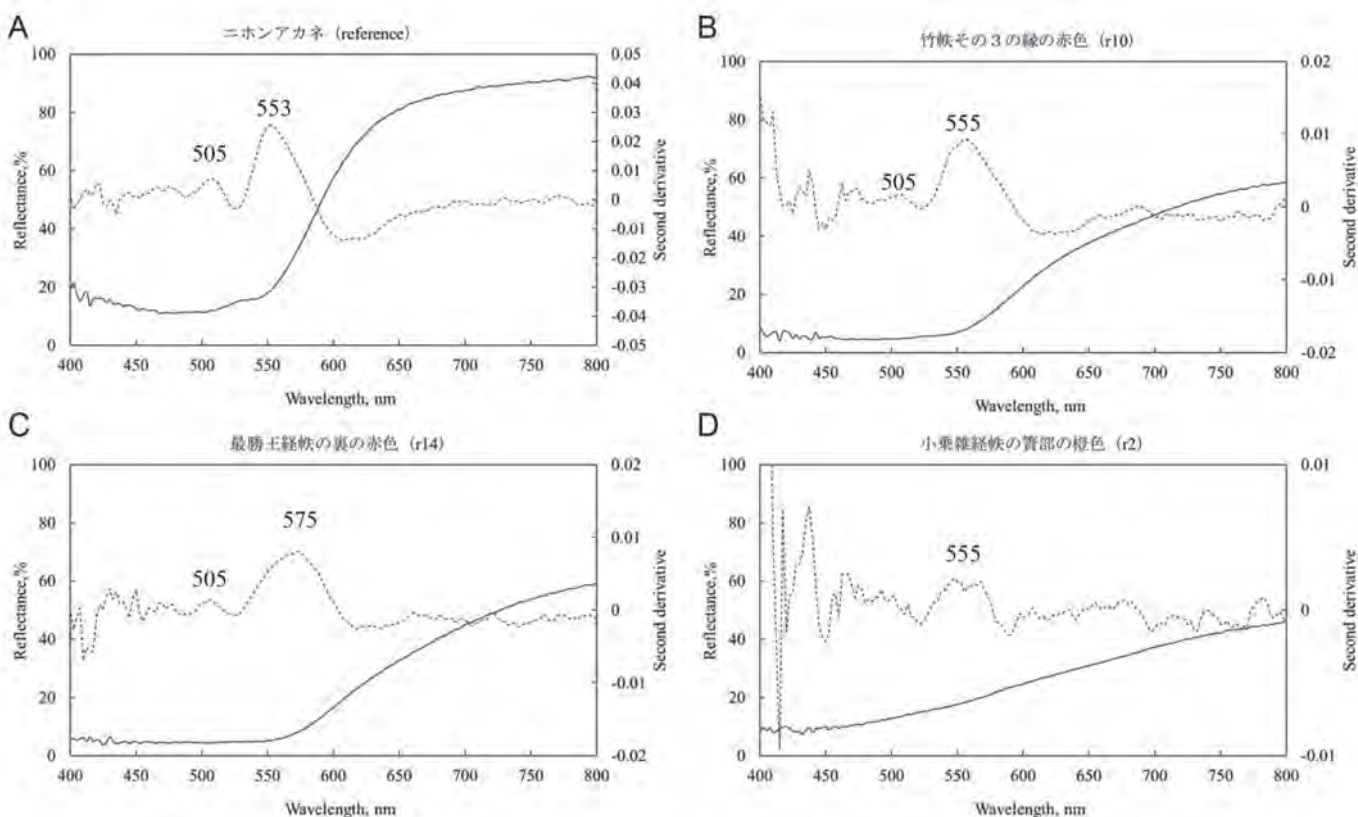


図14 ニホンアカネ比較試料(A)、竹帙その3の緑の赤色(r10; B)、最勝王経帙の裏の赤色(r14; C)、小乗維経帙の黄部の橙色(r2; D)の可視反射スペクトルと二次微分スペクトル。実線および破線は、それぞれ反射率曲線、二次微分曲線を示す。

Fig.14 Visible reflectance spectra and second derivative spectra of *akane* madder(A), the red or orange areas of hem of the sutra wrapper No. 3(r10; B), of reverse side of the sutra wrapper for *saisho-okyo* (r14; C), of the body of the sutra wrapper for *shojo-zakkyo* (r2; D). Solid and dashed lines show reflectance and second-derivative curves, respectively.

トルとそれらの二次微分スペクトルを図12に、3次元蛍光スペクトルを図13に示す。

g4, g5の反射スペクトルはいずれもS字形であり、650～750 nmに反射率の上昇がみられ、アイに特有なスペクトルであった。濃色のg5のアイ由来の極大は、g4の極大と比較して長波長に現れた。この現象は、3.2項において考察した竹帙その1の青色(b3～5)の場合と同様、濃色であるg5のスペクトルが正反射の影響により歪んだためと考えられる。g4, g5の3次元蛍光スペクトルには、 $\lambda_{ex}: 363 \text{ nm} / \lambda_{em}: 520 \text{ nm}$ 付近および $\lambda_{ex}: 438 \text{ nm} / \lambda_{em}: 520 \text{ nm}$ 付近を中心とした等高線がみられた。したがって、キハダが重ね染めされていることがわかった。表3に示すように、竹帙その1の簀部の緑色(g1～3)、最勝王経帙の緑の緑色(g6)、小乗雑経帙の緑・頭の緑色(g7 and g8)、竹帙その3の緑の緑色(g9～12)と頭の裏裂の黄緑色(g13)についても、可視分光法と蛍光分光法を併用することによって、アイとキハダとの重ね染めであることがわかった。

### 3.5 赤色／橙色系統

赤色／橙色系統の部分に用いられた染料の同定には、可視分光法を用いた。分析結果を表4にまとめた。分析結果の代表例として、竹帙その3の緑の赤色(r10)、最勝王経帙の裏の赤色(r14)、小乗雑経帙の簀部の橙色(r2)の反射スペクトルとそれらの二次微分スペクトルを図14に示す。

r10, r14の反射スペクトルは、いずれもS字形であり、550～800 nmに反射率の上昇がみられた。r10のスペクトルを二次微分して解析すると、555 nmに主ピーク、505 nmに副ピークが存在し、ニホンアカネの比較試料のスペクトルの特徴とほぼ同じであった。したがって、r10の色系にはアカネが用いられていることがわかった。r14の二次微分スペクトルには、主ピークである575 nmの極大がニホンアカネの比較試料のそれと比べて長波長にあったが、アカネに特有な505 nmの副ピークが検出されたため、r14についてもアカネが用いられていると考えられる。r14の主ピークが長波長に現れた要因は、正反射の影響により

スペクトルが歪んだためと考えられる。小乗雑経帙の簀部の赤色(r1)や緑の赤色(r7)、裏の赤色(r16 and r17)、竹帙その1の簀部の赤色(r3 and r4)、竹帙その2の簀部の橙色(r5 and r6)、竹帙その3の赤色(r8, r9 and r11)、最勝王経帙の頭の裏の赤色(r15)についてもアカネに特有なスペクトルが観測された(表4)。

r2の反射スペクトルには、長波長になるにつれて反射率の上昇がみられたが、屈曲点はみとめられなかった(図14D)。反射スペクトルを二次微分解析すると、555 nmに極大が検出され、アカネ比較試料の主ピークの波長とほぼ同じ値であった。ただし、スペクトルのノイズが大きく、アカネに特有な505 nm近辺の副ピークは検出されず、結論として、r2に用いられた染料は不明であった。

## 4. おわりに

本論文では、正倉院の竹帙に用いられている色糸を分光法により調べた結果を述べた。同定された染料を竹帙の部位ごとに整理すると、簀部については、紫色系統にシコンやアカネ、青色系統にアイ、黄色系統にキハダ、緑色系統にアイとキハダ、赤色／橙色系統にアカネが用いられていることがわかった。緑や頭については、簀部に用いられた染料のほか、最勝王経帙の緑の黄色のキハダとベニバナとの重ね染めの例や竹帙その3の緑の黄色のカリヤスが用いられた例があった。帯については、赤色にアカネ、黄色にキハダ、紫色にシコンが用いられていることがわかった。裏の分析において同定された染料は、アカネ、キハダ、アイであった。本研究において同定された、竹帙の色糸に用いられた染料は、以前報告した正倉院染織品に用いられた染料と共通していた。濃紫色の染料に関しては、反射分光分析によって同定することが難しく、材質の解明は今後の課題である。

## 引用文献

- 赤田昌倫・田村朋美・脇谷草一郎・降幡順子・高妻洋成・吉田直人・早川典子・朽津信明・早川泰弘・岡田健 2014「高松塚古墳壁画の色料に関する材質調査報告」奈良文化財研究所紀要 2014 pp.32-33
- 石井美恵・長崎巖・伊藤紀之・齊藤昌子 2005「天然黄色系染料の高速液体クロマトグラフィーによる分析と近世小袖裂の黄系, 緑系染色布の染料同定」文化財保存修復学会誌 49 pp.41-58
- 佐々木良子・藤井健三・佐々木健 2008「[白絨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・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.27-40
- 下山進・野田裕子 1994「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同定法の再検討」分析化学 43 pp.475-480
- 下山進・野田裕子・勝原伸也 1998「光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる日本古来の浮世絵版画に使用された着色料の非破壊同定」分析化学 47 pp.93-100
- 長崎巖 1990「東京国立博物館保管の神護寺経帙について」MUSEUM 476 pp.37-41
- 中村力也・田中陽子・尾形充彦・成瀬正和 2014「年次報告-調査8 染料調査」正倉院紀要 36 pp.140-145
- 中村力也・成瀬正和 2015「正倉院宝物におけるエンジー可視分光分析法による調査」考古学と自然科学 68 pp.33-46
- 中村力也・田中陽子・片岡真純 2017「年次報告-調査8 帙」正倉院紀要 39 pp.88-97
- 中村力也・鶴真美・成瀬正和 2018「正倉院の料紙に用いられた色料分析」文化財保存修復学会誌 61 pp.38-54
- 中村力也・鶴真美・田中陽子・片岡真純・飯田剛彦・佐々木悠 2018「年次報告-調査7 帙」正倉院紀要 40 pp.115-118
- 松浦正昭 2004「松広寺経帙と仏教美術の東アジア的展開」鹿園雑集 6 pp.27-39
- 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 pp.54-63
- 吉田直人・早川泰弘・村岡ゆかり 2016「徳島大学附属図書館所蔵「伊能図」の彩色材料調査結果」保存科学 55 pp.63-78
- 渡部陽子 2013「正倉院文書にみえる帙」正倉院文書研究 13 pp.76-103
- Bisulca C., Picollo, M., Bacci, M., Kunzelman, D. 2008 "UV-Vis-NIR reflectance spectroscopy of red lakes in paintings" Proceedings of the 9th International Conference on Non-destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage pp.25-30
- Cardon, D. 2007 "A world of reds: Rubiaceae plants rich in red anthraquinone dyes" In: "Natural Dyes" Archetype Publications pp.107-166
- Degano, I., Ribechini, E., Modugno, F., Colombini, M. P. 2009 "Analytical methods for the characterization of organic dyes in artworks and in historical textiles" Applied Spectroscopy Reviews 44 pp.363-410
- Leona, M., Winter, J. 2001 "Fiber optics reflectance spectroscopy: A unique tool for the investigation of Japanese paintings" Studies in Conservation 46 pp.153-162

- Madden, H.H. 1978 "Comments on the Savitzky-Golay convolution method for least-squares-fit smoothing and differentiation of digital data" *Analytical Chemistry* 50 pp.1383-1386
- Mouri, C. and Laursen, R. 2012 "Identification of anthraquinone markers for distinguishing *Rubia* species in madder-dyed textiles by HPLC" *Microchimica Acta* 179 pp.105-113
- Nakamura, R. and Naruse, M. 2018 "Spectroscopic analysis of colorants used for *bachiru* carving technique found in the Shosoin treasures" *Studies in Conservation* 63 pp.267-276
- Nakamura, R., Tanaka, Y., Ogata, A., Naruse, M. 2009 "Dye analysis of Shosoin textiles using excitation-emission matrix fluorescence and ultraviolet-visible reflectance spectroscopic techniques" *Analytical Chemistry* 81 pp.5691-5698
- Nakamura, R., Tanaka, Y., Ogata, A., Naruse, M. 2014 "Scientific evidence by fluorescence spectrometry for safflower red on ancient Japanese textiles stored in the Shosoin treasure house repository" *Studies in Conservation* 59 pp.367-376
- Savitzky, A. and Golay, M.J.E. 1964 "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures" *Analytical Chemistry* 36 pp.1627-1639
- Vitorino, T., Casini, A., Cucci, C., Melo, M. J., Picollo, M., Stefani, L. 2015 "Non-invasive identification of traditional red lake pigments in 14th-16th centuries paintings through the use of hyperspectral imaging technique" *Applied Physics A* 121 pp.891-901
- Wouters, J. 1985 "High performance liquid chromatography of anthraquinones: Analysis of plant and insect extracts and dyed textiles" *Studies in Conservations* 30 pp.119-128

(2018年5月5日受付, 2018年12月11日受理)

# Dye Analysis of Color Threads for Sutra Wrappers Preserved in the Shosoin Repository by Spectroscopic Methods

---

Rikiya Nakamura and Masakazu Naruse

Office of the Shosoin Treasure House, Imperial Household Agency, 129 Zoshicho, Nara 630-8211, Japan

---

The Shosoin treasures, which have been preserved continuously in the famous repository at Todaiji since the eighth century, include belongings of the Emperor Shomu and the Empress Komyo, such as objects used in Buddhist rituals, games, costumes, musical instruments, weapons, interior decorations, and stationery items. Sutra wrappers are stationery items from the Nara period which were made of bamboo-stem splits knit with colored silk threads in the body, hemmed with *nishiki* fabrics, and lined with plain and/or twilled fabrics. This study aimed to investigate the dyes used in the silk threads of the sutra wrappers preserved in the Shosoin Repository by using visible and fluorescence reflectance spectroscopy with optical fibers as nondestructive methods. The results showed that dyestuffs found in the sutra wrappers came from a wide variety of sources such as gromwell (*shikon*; *Lithospermum erythrorhizon*), knotweed (*ai*; *Persicaria tinctoria*), safflower (*benibana*; *Carthamus tinctorius*), madder (probably *akane*; *Rubia* sp.), amur cork tree (*kihada*; *Phellodendron amurense*), and eulalia (*kariyasu*; *Miscanthus tinctorius*). Gromwell, knotweed, safflower, and madder were identified by second-derivative visible reflectance spectroscopy. Fluorescence reflectance spectroscopy was used to identify the yellow dyestuffs amur cork tree and eulalia, both of which were found in the yellow areas in the hem fabric of a sutra wrapper. This study indicated that the dyestuffs identified in the sutra wrappers in the Shosoin Repository coincide with those commonly found in textiles from the Nara period.