

古代の繊維・染料および顔料の分析

柏木 希介

I. はじめに

考古遺物のなかで、染織物は土器・金属等と異なった特徴を持っている。それは、古代染織物が殆んど全部有機物のみからなっていると言うことである。例えば、紀元前のプレインカの染織や、5・6世紀のコプト織のように、現代まで多くの優れた作品が残っている場合もあるが、寧ろこのような例は非常に少なく、千年以上も経った古い染織物は稀にしか見出されないし、発見された場合もその多くは貴族階級のものであり、劣化した断片であったりする。庶民の着用した衣料は風化している。これらの劣化や風化は何故起きるかと言うと、古代染織物が全部有機物からなっていると言う事に由来している。

繊維は麻・綿・絹・ウール等が用いられ、着色は天然色料（主に動物および植物色素）を使用しているから、どうしても、長年月の間に変化するのを避けられない。先に挙げたプレインカ染織やコプト織あるいは正倉院裂等は保存環境が良かったので、現代に引継がれている。したがって、これら染織文化財の分析は、ごく微量の試料を用いて分析するか、または、非破壊的方法によらなければならない。この分析のなかで、染料については多方面からの研究が進んでいるが、繊維の劣化や顔料についてはデータが乏しく、むしろこれからの問題と言えよう。

II. 繊維の劣化

古代染織物の繊維には次の種類がある。これら繊維の種類の判定は簡単で、被服科学の教科書¹⁾に出ている。

天然繊維	{	植物繊維（セルロース系）
		麻・もめん・靱皮繊維その他
		動物繊維（蛋白系）
		絹（家蚕・野蚕）・ウール

広義のウールには羊毛以外の獣毛（山羊・リヤマ等）も含まれる。

染織物とは具体的に衣料を主な対象とするが、じゅうたんや壁掛けその他の装飾品も本分析の対象に含まれよう。

II・1 セルロース系

セルロース系繊維はミセルのなかに結晶領域と非結晶領域とがあり、これらの相対比率が劣化によって変化するものと考えられる。さらに、その劣化に伴って、当然物性も変化するから、繊維の強度・伸度等を測れば、その結果から劣化の状態を推定することもできる。直接結晶領域の測定には、ガイガーフレックスX線回折装置で結晶化指数 (Crystallinity Index) 求めることができる。Segal²⁾によると、それは(1)式で表わされ、Jayme³⁾によると(2)式で示される。

$$\text{CrI} (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{CrI} (\%) = \frac{F_K}{F_K + F_A} \times 100 \quad (2)$$

I_{002} : $2\theta = 22.8^\circ$ におけるセルロース I の (002) 面の回折強度の高さ。

I_{am} : $2\theta = 18.0^\circ$ の非散乱ピークの高さ。

F_A : X線廻折図における非晶領域の面積

F_K : 結晶領域の面積 (セルロース I の回折ピークの面積)

この方法による染織物劣化の解析は未だ行なわれていないが、出土木材の劣化状態の研究において、圧縮強度と結晶化指数との関係が求められている。⁴⁾ それによると、トチノキの劣化は主に非晶領域で起り、CrI が低下すると共に圧縮強度は下がる。染織繊維の場合に、非結晶領域が先に崩壊してCrIが増加するのか、あるいは、その反対に結晶領域が非結晶に変わるのかも未だ良く分っていない。

セルロースの分子量も劣化に伴って当然減少するものと思われるが、これについてもデータが乏しい。著者の実験したところでは、13 - 14 世紀ブレインカのもめん繊維は平均重合度約 600 と大分短かくなっている。⁵⁾

劣化の過程のなかで、鎖の分断と共に重要な化学変化として、酸化も起きている。セルロース分子の $C-OH \rightarrow CHO \rightarrow C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-H \end{smallmatrix}$ の変化は粉末試料による IR 吸収スペクトルか、あるいは、他の化学的方法によって見付けられると思うが、これについても、古染織物に対する信頼のおける報告はみあたらない。

II・2 蛋白質系

蛋白質系繊維も、分析の項目としては、セルロース系と同様の方向で考えて良いと思う。ウールの劣化については、外国の研究報告もあると思うが、著者はその知識に乏しく、わが国では古来ウールは殆んど用いられていないので (伝来物は別として)、主に絹についてのみ述べる。

桃山時代以降、江戸時代末期までの絹織物数十点について、その組織および機械的性質を調べた

結果によると、⁶⁾ これら絹織物の緯糸の強伸度は、いずれも古い時代のものほど劣り、強度は2 g/d以下、伸度は9%以下であった。予想通り、劣化は古い時代のもの程激しいことになる。当時の絹繊維の性能について、蚕品種と生糸品質との関係について実験した結果によると、⁷⁾ 江戸末期に飼育されていた品種「青白」の21d生糸は伸度22%、強度3.8 g/dの性能を有していた。また、X線回折による結晶化度は劣化の激しい絹ほど低い値を示した。約50年前の劣化絹糸を中性塩水溶液に溶解して、粘度法によって分子量を求めると、劣化した絹は現在の絹の約半分の値を示した。さらに、アルコール抽出液の紫外線吸収スペクトルの測定から、インドール核の吸収が認められ、トリプトファンが分子鎖の切断に関係しているものと推定できる。絹はウールと異なって、分子中にシスチンの硫黄結合を含まないが、ウールの場合、切断は主にシスチンの部分に起きること⁵⁾と比較して興味深い。

Ⅲ. 古代の染料

はじめに述べたように、古代の染料を分析する場合に、試料がごく限られているので、非破壊的方法によるか、あるいは、ごく微量の糸屑または断片を用いてマイクロ分析するかのいずれかによるしかない。非破壊的方法としては、絵画の絵具等の分析に工夫をこらした秋山等の方法⁸⁾によるか、湊等の方法もあるが、⁹⁾ 何れにしても、可視部の反射スペクトルを測定して予想染料のそれと比較して同定するのがふつうの方法であろう。著者もそのような方法を用いたり、微量色素を硫酸やアルコールで抽出して、可視部の吸収スペクトルの測定結果から幾つかの染料を同定した。⁵⁾

一般に、染料は次のような順序によって同定できる。(1)文献や記録によって、あらかじめ可能性のある数種の植物の色素や成分について充分調べておく。とくに、関連のありそうな植物色素については、適当な分析方法を選んで(例えば、可視部のスペクトルや各種クロマトグラフィ)、実験を重ねて特性値を記録しておく。(2)直接反射スペクトル測定をする場合を除いて、微量の試料から何等かの方法によって染料を抽出する。¹⁰⁾ (3)抽出染料の分析をして、前に行なった植物色素のデータと比較して同定する。

同定の方法としては、元素分析、NMR、IRスペクトル、クロマトグラフィなど、ふつうの植物色素同定法が適用できるが、実際には、繊維試料からの抽出の時、共存する他成分の影響によって、結果があいまいになることが多く、純粋試料に対する同定法は必ずしも有効でない。したがって、やはりペーパークロマトグラフィ¹¹⁾や前述のスペクトルの比較による同定等¹⁰⁾が役に立つのである。7世紀の法隆寺製の赤染料が茜系のものであることがペーパークロマト法で分かり、¹¹⁾古代プレインカの染料が溶剤抽出と吸収スペクトル測定から同定された。¹⁰⁾

図1と2にプレインカ(6-7世紀チワナコと13-14世紀チャンカイ)の古裂から抽出した赤色と青色染料の吸収スペクトルを示した。赤はコチニール、青はインデゴのスペクトルと比較して

みると、それぞれ良く合っていることが分かる。反射スペクトルとして、紅花・蘇芳・藍等で染色した絹布の測定例を図3に示した。

図1. プレインカ赤色染料とコチニールの吸収スペクトル

Fig. 1. Absorption spectra of the pre-Inca dyes and cochineal.

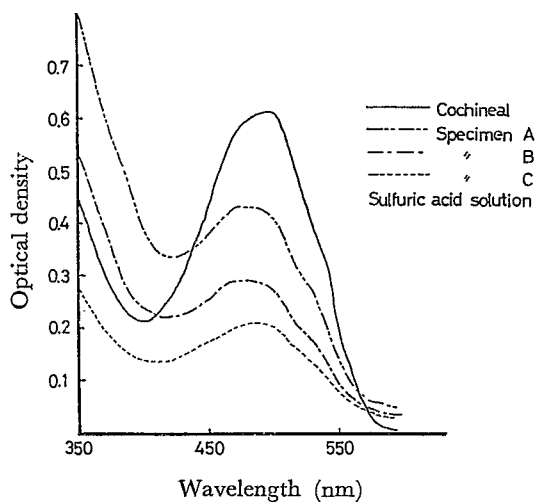


図2. プレインカ青色染料とインディゴの吸収スペクトル

Fig. 2. Absorption spectra of the pre-Inca blue dyes and synthetic indigo.

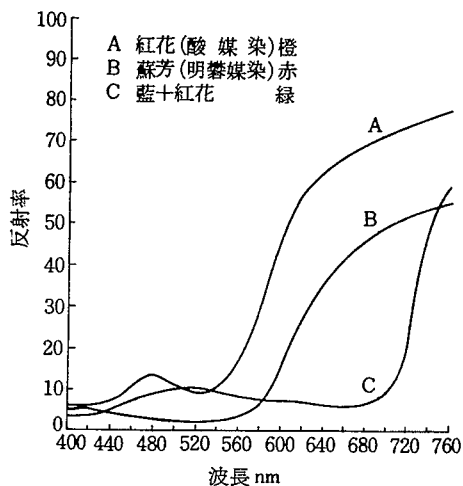
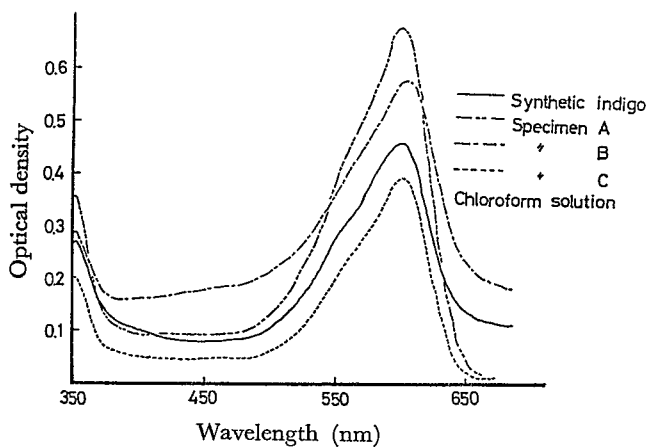


図3. 草木染絹布の反射スペクトル

Fig. 3. Reflection spectra of vegetable dyes.

わが国の古代染料については、文献等によって、どんな植物が使われていたかをまず知る必要がある。信頼のおける資料として、文献について研究した上村の著作¹²⁾ からと、植物化学から服部の挙げたもの¹³⁾ を表1と2に示した。

表1. 文献に表れた古代染料 その1

Table 1. List of ancient dyes from old documents. Part 1 and Part 2.

衣 服 令	倭 名 抄	延 喜 式	木 草 和 名	効 用
黄丹 } 梶子 の交染 } 紅	梶 子	支 子	支 子	解 熱 剤
	紅 藍	紅 花	紅 藍 花	婦 人 病 薬
紫 (紫 草)	紫 草	紫 草	紫 草	皮 梅 薬
蘇 芳	蘇 芳	蘇 芳	—	通 じ 薬
緋 (茜)	茜	茜	茜 根	解 熱 剤
紺 (藍)	藍	藍	藍 実	解 毒 剤
桑	—	—	桑 根 皮	咳 止 薬
黄 } 黄薬又は } 苳安	薬	黄 薬	薬 木	健 胃 薬
	黄 草	苳 安	蓋 草	皮 膚 薬
榛	—	榛	—	—
橡	橡	橡	橡 実	胃 腸 薬
—	鴨 頭 草	—	鴨 頭 草	脚 気 薬
—	赤 菟	—	菟 実	利 尿 薬

表1. 文献に表れた古代染料 その2

藤 原 時 代	天 平 時 代	藤 原 時 代	天 平 時 代
紫 根	紫 根	苳 安	苳 安
藍	藍	黄 薬	黄 薬
茜	茜	○鬱 金	—
紅 花	紅 花	柴 木	柴 木
くち ぎ 子	支 子	胡 桃	胡 桃
蘇 芳	蘇 芳	檳 榔	檳 榔
—	桑	○丁 子	—
橡	橡	○ 櫨	—
黒灰(榛摺)	黒灰(榛摺)	楊 梅	楊 梅

表2 古代日本において用いられた染料植物

Table 2. Dye plants used in ancient Japan.

植 物 名	植 物 名
1. 蘇芳(紅木, 曾米紀), はじのき(はぜのき)	8. きはだ(黄蘗)
2. やぶうるし, はぜうるし, 黄檗木	9. アヰ(藍, 阿為, 多天阿井)
3. やまはじ(やまはぜ)	10. くぬぎ
4. くらなし(梔子, 支子)	11. はんのき(はりのき)
5. あかね(阿加弥, 茜草)	12. つゆくさ(つきくさ, うつしばな)
6. むらさき(紫草)	13. ぼうしばな, ほたるぐさ, あをばな)
7. ベニバナ(久礼奈為, 紅花, 未摘花)	14. こぶなぐさ(加伊奈, 阿之為, 加木奈, 刈安)

わが国では、昔から階級制度があったから、禁色が定められていて、庶民の着用衣については、繊維の種類と共に染料も制限があった。この制度は、安土桃山期以降貴族階級が実力を失わない、大名や町人の文化が台頭するにつれて改まってきたようである。そして、染料も種類が増えたようであるので、江戸時代の染料は表1や2に挙げたものとは変わってきている。

植物染色について、忘れてならないのは媒染剤である。藍染は建染染料に属するので、酸化還元作用によって発色・染着するが、他の多くはいわゆる媒染染料に属する。媒染金属と染料とがレーキを作り、それによって発色染着する。このため、媒染剤の分析も必要であるが、これは染色の実験で見当のつく場合が多く、直接確認するのは、蛍光X線スペクトルによる非破壊分析¹⁴⁾が最も適していると思う。

IV. 顔 料

染料のほか、顔料も衣料その他の繊維に用いられた可能性がある。古代の染織物顔料について、直接自然科学的な方法による調査は殆んど行なわれていない。古代まではゆかないが、手描き友禅などの手法をみると、顔料も使用できるはずである。顔料を用いる主な目的は、色の鮮明さを求めるところにある。古文書に表れた顔料は、主に絵画・彫刻等に使われたものと思われるが、古代には壁画があり、何種類もの顔料が使われていた。¹⁵⁻¹⁹⁾ 古代に使われた顔料を表3にまとめて示した。

このように、顔料の自然科学的研究には幾多の優れた報告があるにも拘らず、衣料を対象にした顔料の分析的報告は全くみあたらないのである。そこで、著者は土器や金属等の古文化財の分析に成果を発揮している蛍光X線(EDX)分析を応用して、古染織物の顔料について分析方法を確立

表3. 文献に表れたわが国古代の顔料

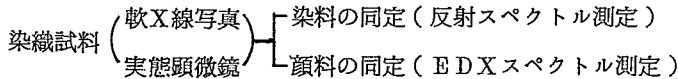
Table 3. List of ancient pigments from old documents.

天平時代までの古文書	倭名抄	本草和名
赤 土	—	赤土(代赭)
赭	—	—
紫 土	—	—
藍	青 黛	藍
黒 土	涅, 壚	—
墨	墨	—
鉛 花	—	鉛丹(鉛華)
丹(鉛丹に同じ)	—	—
朱 砂	朱 砂	丹砂(朱沙)
—	丹砂(朱砂に同じ)	—
白 土	堊	白 堊
黄 土	埴	黄 土
金 泥	金 屑	金屑(金沙)
鉛 粉	胡 粉	粉 錫
雄 黄	—	雄黄(石黄)
雌 黄	雌黄(金液)	雌黄(金液)
緑 青	緑青(碧青)	緑青(石緑, 扁青, 碧青)
紺青	—	—
金青 (共に同じ)	金 青	金精(空青, 曾青)
空青	空青(曾青)	—
石 灰	石 灰	石 灰
白 青	白 青	白 青
白 緑	—	—
同 黄	銅黄(同黄)	—
烟 子	燕 支	紅 藍 花

すると共に、何のような顔料が用いられているか調べることにした。試料の微少面にX線が照射されるのみで、非破壊的であるうえ、ごく小部分のX線による影響は、元来全面的に劣化あるいは変退色を起している古裂に対して問題にならないと考えられる。参考のため、X線照射前後における

色の変化を図4に示した。これは朱の赤色についてであるが、他の色に対しても同様で、色の変化は無視できることが分った。

あらかじめ顔料を使っていることが分っている試料は、ただちにEDXスペクトルの測定から含有金属元素を分析できるが、多くの場合、着色部分が染料か顔料か判定し難い。最も簡単な鑑別法として、実態顕微鏡による着色部分の観察とソフトX線による透過写真がある。染料は有機物であり、顔料は無機物であるから、ソフトX線撮影は効果的である。その装置としては、ソフテックス社に便利なものが市販されている。これら分析順序を示すと、次のようになる。



顔料分析のための試料として、古代染織物のなかには適当なものがないので、房総の万祝（大漁半てん）と沖縄の紅型を用いた。共にその鮮明な色柄から、顔料を用いていた可能性のあるものである。万祝は千葉県白浜町の海洋美術館蔵のものが主で、明治から昭和初期のものである。紅型は京都の栗山吉三郎氏所蔵のもの20点である。両者はその製作時期がほぼ一致し、海洋に近いところで作られているが、距離は相当離れていて、相互の影響はないと考えられる。また、万祝は純粹に庶民的なものであるが、紅型は沖縄の貴族を対象に発達した。紅型について、技術的ないし美術的研究は多いが、万祝についての自然科学的研究は全くなされていない。染法は型染が主であるが、万祝には一部筒書も使われることがある。

表4に文献に表れた紅型の色料を示した。

万 祝

まず、各色の部分についてのX線写真から、色々な部分に顔料の痕跡が認められたので、EDXスペクトルの測定を行なった。図5に万祝の赤、図6に黄色の部分の測定結果を示した。

図5から、水銀が圧倒的に出ており、明らかに朱HgSを使って染められていることが分る。同様に、図6からは砒素が主要元素として硫黄と共に検出されていて、顔料の石黄As₂S₃が使

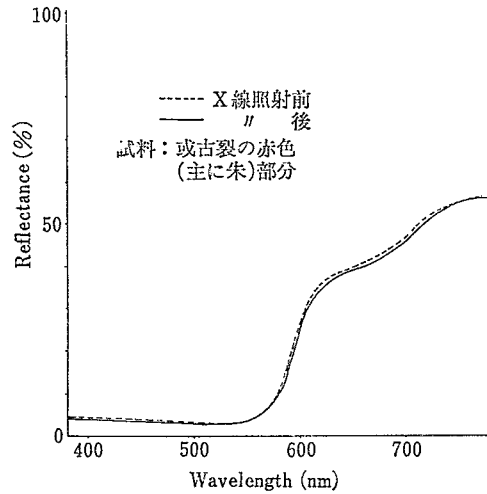


図4. X線照射前後の顔料の色

Fig. 4. Comparison of pigment color before and after X-ray irradiation.

表4. 文献に表れた紅型の色料

Table 4. Bingata colorants as appeared in literature.

色	下塗り	上塗り	文献
紅	臘脂+墨(洋紅+胡粉)	臘脂(コチニール)	a)
	綿臘脂+胡粉	臘脂	d)
	洋紅+胡粉	コチニール	d)
赤	銀朱(朱)	臘脂(洋紅)	a)
	顔料...朱 a) b) d), 赤口・黄口の銀朱 d), 丹 a) d), 臘脂 a) 臘脂(ラックダイ) b), 綿臘脂 d), 腥臘脂 d), 弁柄 b) d) 染料...蘇芳 a) b) d), 紅花 d)		
緋	銀朱(朱+墨)	(洋紅)	a)
	唐朱	濃臘脂または洋紅	d)
淡紅	臘脂+胡粉	臘脂	a) d)
	(洋紅に胡粉をやや多く)	(コチニール)	a)
桜	薄い臘脂または洋紅+胡粉	福木	d)
紫	藍蜆(洋紅)	臘脂(藍蜆+胡粉)	a)
	藍蜆+胡粉	濃い臘脂を数回塗る	d)
黄	石黄	福木	a) d)
	黄土	福木	a) d)
緑	藍蜆+石黄	福木	a) d)
	藍	福木	d)
青	顔料...ベレンス a) d), 群青 a) b) d) 染料...藍		

備考

- a) 栗山吉三郎(1977) 紅型染め・染織と生活社, 京都
- b) 山辺知行(1976) 日本の美術, 第127巻, 至文堂, 東京
- c) 外間正幸(1966) 日本の工芸別巻琉球・淡交新社, 京都
- d) 岡村吉左衛門・鎌倉芳太郎(1976) 日本の染織, 第10巻 紅型, 奏流社, 東京

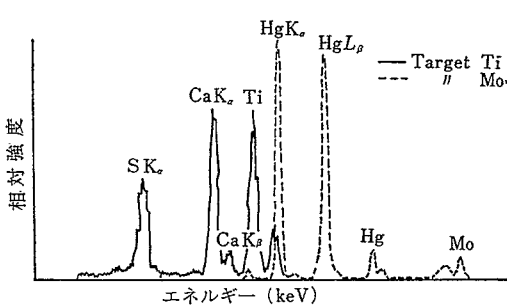


図5. 万祝赤のEDXスペクトル

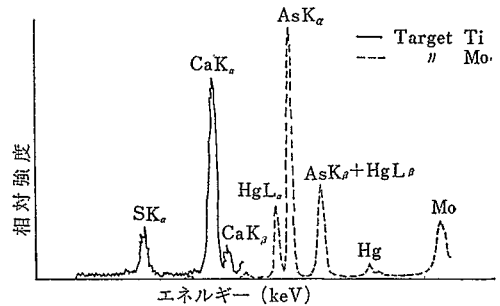


図6. 万祝黄のEDXスペクトル

Fig. 5. EDX spectra of Maiwai Red. Fig. 6. EDX spectra of Maiwai Yellow.

用されていることは明らかである。朱も石黄も伝統的東洋画の顔料として、早くから用いられている。²⁰⁾

さらに興味のあることは、図7において、緑色の部分にも、黄色と同様のEDXスペクトルが認められたことから、石黄の存在は明らかである。植物色素による染色では、緑色の染料は存在しないので、黄と青とで合成することになっている ($Y+B=G$) が、他に青色顔料が検出されないことから、青色の藍(染料)と石黄(顔料)とで緑色を表したものと判定できる。このような方式は日本画の手法にもみえており、²⁰⁾ 著者らの作成した試料による反射スペクトルと比較しても確認できる。

茶色の部分からは、鉄が主要元素として検出され、ほかに若干量の水銀と硫黄がみいだされた。これはおそらく当時顔料として用いられていた錆粉 Fe_2O_3 (CI 77491) で、²¹⁾ 朱を加えて茶色にしたものと思われる。また、黒色の部分からは、圧倒的に鉄が検出されていることから、タンニンの可能性もあるが、鉄黒 Fe_3O_4 (CI 77489) を使ったものと推定できる。²¹⁾ これらについても、実際に試料を作成して、反射スペクトルを比較すればはっきりするが、現在では、これらの顔料を入手することができないので、確認はできなかった。

顔料の不純物や着用中の付着物を含めて、当然アルミニウムやナトリウムは検出されるはずであるが、これら軽元素はEDXスペクトル測定条件が顔料の重金属に合うようになっているので、別な条件で実験しないと出てこない。微量検出されたものは、水銀の中に Zn, Fe, Pb, Sr, Ca, K 等があり、鉄系顔料中には、これらのほかに Cu も検出された。

紅 型

紅型の顔料としては、まず赤からはじめなければならない。各種の文献を総合してみると、表4に示したように、あまりに有名な^{ニン}藤脂が染料として用いられていることは共通しているが、顔料の存在はX線透過写真から明らかで、EDXスペクトルの測定実験によって、朱が全部の試料について検出された。黄色の部分については、万祝と同様に、砒素と硫黄が圧倒的で、石黄が使われている。一方、緑色の部分については、砒素や他の顔料金属は全く含まれていなかった。したがって、万祝と異なり、紅型の緑は藍と黄色の染料とによって表したものと考えるべきである。

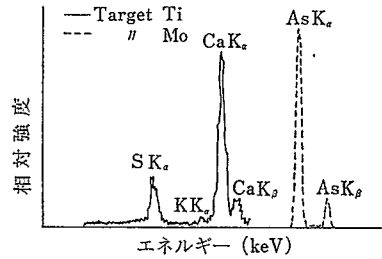


図7. 万祝緑のEDXスペクトル
Fig. 7. EDX spectra of Maiwai Green.

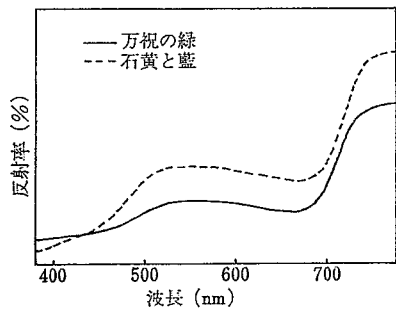


図8. 緑色の反射スペクトル
Fig. 8. Reflection spectra of Green Color.

表 5. 紅型黄色と緑色の EDX 測定値例

Table 5. EDX measurements of yellow and green pigments.

試料 No.	検出元素 (データ処理内容…平滑化, バックグラウンド除去) 相対強度													
	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Hg	Pb	Zr	
黄	3	61	482	16	35	477	65	—	36,099	—	—	10,070	925	—
	8	96	411	12	—	401	57	—	67,051	—	—	2,167	2,327	—
緑	2	48	342	—	22	535	53	212	—	—	—	2,024	1,100	—
	8	148	780	32	26	678	54	133	—	—	—	707	9,076	—
	9	84	954	40	55	1,941	54	715	—	521	669	1,024	1,622	—
	14	83	4,198	—	24	638	149	2,012	—	34	2,256	663	6,000	—
	15	46	865	—	39	427	14	384	330	—	—	349	116	116
	18	20	479	12	26	6,145	34	947	1,320	343	49	3,277	4,532	—
	19	114	523	51	10	10,475	69	234	330	993	292	537	823	93

—印は検出されないことを示す。

(測定条件:ダイレクト励起, Ag フィルター, 時間30秒測定, 40 kV—10~20 A)

表中の数字は各元素の積算強度で, 電流 mA 値に比例する。数字は各元素の量に厳密に比例するが, 織物組織のようなヘテロな系に対しては原理的に定量はむずかしい。

表 5 のなかで 16 の試料の黄色はすぐ近くの赤の朱が混じったと考えるべきである。青色の部分の基調はもちろん藍染であるが, X線透過写真によると, 20 例中少なくとも 3 例に顔料の存在が認められ, EDX スペクトル測定実験からも相当量の鉄が検出された。これは, 当時顔料として比較的広く使われていたベレンス $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ によるものと推定できよう。青色顔料としては, ベレンスのほかに, 群青の存在も可能性はあるが, 群青は鉄を含まない。紫色は単一染料もあるが, 赤と青とからも表現できるので ($R+B=P$), その組み合わせの可能性を考えて X線透過写真を調べたが, 顔料の存在が示された。EDX スペクトルからは, 殆んどの試料から朱が検出されたので顔料と藍とから紫を合成したものと考えてよい。このことは, 従来の文献にもみあたらなかった興味ある組み合わせである。図 9 に著者が朱と藍とから作成した紫と紅型の紫色の色を比較したが, 両者は同じものであることが認められた。

以上の結果を総合して, 万祝と紅型の色の色料を表にまとめてみると, 表 6 のようになる。

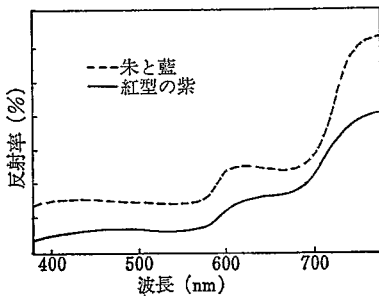


図 9. 紫色の反射スペクトル

Fig. 9. Reflection spectra of purple color

表 6. 万祝と紅型の色

Table 6. Colors of Maiwai and Bingata cloths.

色	万 祝	紅 型
赤	7.5 R 4/8 朱 (HgS) 鉛丹 (Pb ₃ O ₄) *	7 R 4/7 朱と臘脂
青	3 ~ 6 PB 3/3 藍	2 PB ~ 5 BG 3.5/4 藍とベレンス (?)
黄	4 Y 7/6 石黄 (As ₂ S ₃)	1 ~ 6 Y 6/5 石黄と黄染料
茶	4 Y R 3/2 錆粉 (Fe ₂ O ₃) と朱	
緑	2 GY 6/4 石黄と藍	8 GY (2 GY - 3 BG) 4/2 藍と黄染料
紫		2 RP - 8 R 3.5/3 藍と朱
黒	鉄黒 (Fe ₃ O ₄) (タンニン染料)	

* 鉛丹は別に最古の万祝断片による実験から朱と共に見出された。

染色に日本画と同様の顔料が用いられていたことはすでに指摘したが、これら日本の民族衣裳の色調が顔料によって表現され、長年月の使用に耐えたことから、顔料の接着剤として日本画の場合のように、膠を使用していた可能性もあるが、有機物であるので古いものについての証明は極めて難しい。

一つの問題点として、紅型の色々な部分に鉛が検出されているが、その原因は不明で、鉛白 Pb(OH)₂ · 2PbCO₃ を白地に使ったことも考えられるが、断定をすることはできない。

おわりに

以上染織文化財の分析について、主に昭和52年度以降科研費特定研究による著者自身の経験と実験データからまとめたが、まだ不十分な箇所が余りに多い。はじめに書いたように、古い染織物は有機物であるので、劣化しているのがふつうであり、非破壊的な方法を中心にしたので、分析に大きな制限があるためでもある。それにも拘らず、色々な研究成果は少しずつ積み上げられて、各方面に生かされつつある。これからの発展に期待したい。

本研究において、進化生物研究所の林孝三先生・山崎一雄名大名誉教授・遠山美術館長山辺知行先生および京大原子炉実験所の小山陸夫先生には全般的に種々御指導を頂いた。顔料の同定については、奈良教育大三辻利一教授や東京文化財研究所の江本義理部長に負うところが多い。また、本文中絹繊維の劣化に関する原稿は東京農工大平林潔助教授の御助力がなければできなかった。貴重な万祝を本研究のために貸出して下さった白浜海洋美術館の柳八十一氏および紅型の貴重な古裂をお貸し頂いた京都栗山工房の栗山吉三郎氏に深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 赤川直亮・柏木希介(昭和51年)衣料消費科学. 学文社, 東京: 172 - 177
- 2) L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin Jr. and C. M. Conrad (1959) An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.*, 29 : 786
- 3) G. Jayme and H. Knole (1964) *Das Papier*. 18 : 249
- 4) 田沢垣・岡本一・増沢文武等(昭和54年)出土木材の劣化状態の研究. 文部省特定研究古文化財昭和53年度年次報告書: 465 - 472
- 5) K. M. Kashiwagi (1976) An Analytical Study of pre-Inca Pigments, Dyes, and Fibers. *Bull. Chem. Soc. Japan* 49 : 1236 - 1239
- 6) 林孝三・柏木希介・平林潔(昭和56年)古代染織品の材質と技法に関する研究. 文部省特定研究古文化財昭和55年度年次報告書: 391 - 404
- 7) 平林潔(1979) 蚕 - 最近の繭と生糸. *高分子* 28 : 868 - 869
- 8) 秋山光知・山崎一雄・柴田和雄・森田茂廣等(昭和54年)科学的方法による東洋古代中世絵画の材質技法に関する研究. 文部省特定研究古文化財昭和53年度年次報告書: 201 - 213
- 9) S. Minato (1975) Optical Properties of Natural Dyes. *Acta Chromatica*, 2 : № 5, 237 - 243
- 10) M. Saltzman (1978) The Identification of Dyes in Archaeological and Ethnographic Textiles. *Archaeological Chemistry*, II : 172 - 185
- 11) 柏木希介・近藤憲子(1971) 古代赤色染色材料. *家政誌* 22 : 258 - 262
- 12) 上村六郎(昭和54年)上村六郎染色著作集. 思文閣出版, 京都 8 : 90
- 13) 服部静夫(昭和17年)植物色素. 岩波書店, 東京: 600 - 602
- 14) 柏木希介・矢原茂子(昭和54年)蛍光X線分析法による顔料の同定. *家政誌* 30 : 899 - 902
- 15) 山崎一雄(1951) 古代顔料の化学的研究. *古文化財之科学* 1 : 27 - 30.

- 16) 山崎一雄(1971) 法隆寺壁画などに用いられる顔料について、奈良六大寺大観 法隆寺5 付録X, 岩波書店, 東京: 1 - 7
- 17) 山崎一雄(1973) 古代の顔料, 装飾古墳を中心として, 自然 28: 63 - 67
- 18) 山崎一雄・江本義理・安田博幸(1973) 現状記録・顔料等の組成, 高松塚古墳壁画調査報告書, 高松塚古墳総合学術調査会: 19 - 21
- 19) 小口八郎(1969) 日本画の着色材料に関する科学的研究, 東京芸大美術学部紀要 5: 27-82
- 20) 桑原利彦(1948) 顔料, 増進堂, 大阪: 329 - 355
- 21) 永井彰一郎編(1975) 無機化学ハンドブック, 技報堂, 東京: 1081

An Analytical Study of Ancient Fibers, Dyes and Pigments

Maresuke KASHIWAGI

Dept. of Textile and Clothing School of Home Economics,

Kyoritsu Womens University, Tokyo

Analysis of old textile fabrics is always very difficult owing to the fact that all the constituents of textiles are made of organic materials which deteriorate with the elapse of time. In view of this deterioration the analysis of ancient textiles must be carried out either by non-destructive way or by micro-analysis. Thus, with cellulose of cotton fabrics, the crystal regions of micelle change, molecular weight decreases due to breaking of the cellulose chain, and the oxidative reaction takes place, with time. Silk protein also deteriorates with time and the point where the breaking takes place is suggested. Those changes accompanying the deterioration are followed by measuring the decrease in mechanical properties.

Standard procedures for the analysis of ancient dyes and pigments are suggested and a few examples including cochineal and other dyes from vegetable plants are given.

Pigments were used to add clearer colores to textiles and it was shown that some old pigments from " Maiwai " and " Bingata " were present, together with some interesting combinations of dyes and pigments, by means of energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy.

