

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 —

佐々木 良子¹⁾・松原 淳子²⁾・岡田 文男²⁾・
土橋 理子³⁾・佐々木 健⁴⁾

●キーワード：コプト織 (Coptic textile), 材質分析 (material analysis), 染料分析 (dye analysis), 赤外スペクトル (infrared spectroscopy), 顕微反射分光 (reflectance micro spectroscopy), 質量分析 (mass spectrometry), 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析 (high performance liquid chromatography (HPLC) analysis)

1. はじめに

文化財染織品の繊維材質や染料の化学的分析による同定は、染織品の保存修復だけでなく、染織工芸史や考古学の観点からもきわめて重要である。一般に文化財として伝えられている資料は製作直後の良好な状態ではなく、経年による劣化を受けるとともに、埋蔵環境や保存環境における外部物質による汚染を伴うことが通例である。そのため単一の手法による分析のみでは外部夾雑物の影響が避けられず、分析精度の低下の原因となる。従って、通常微量有機物質の構造決定と同様に、原理の異なる複数の手法を組み合わせ、可能な限り分析精度の向上を図る必要がある。

本報告において分析を行った資料は「奈良公園シルクロード交流館」の所蔵品『紫円文コプト織り』である (Photo 1)。個人から寄贈され、その来歴は未詳であるが、模様の特徴から4～5世紀ごろのものとされ、紫色は貝紫あるいは茜、ケルメスなどの赤色染料とインジゴの組み合わせによるものと想定されている (坂本 2004)。

コプト織は紀元前後にエジプトに住むキリスト教徒によるコプト文化から生まれ、そのモチーフは草木・動物・人物などの身近なものから、時代が下るに従い十字架・

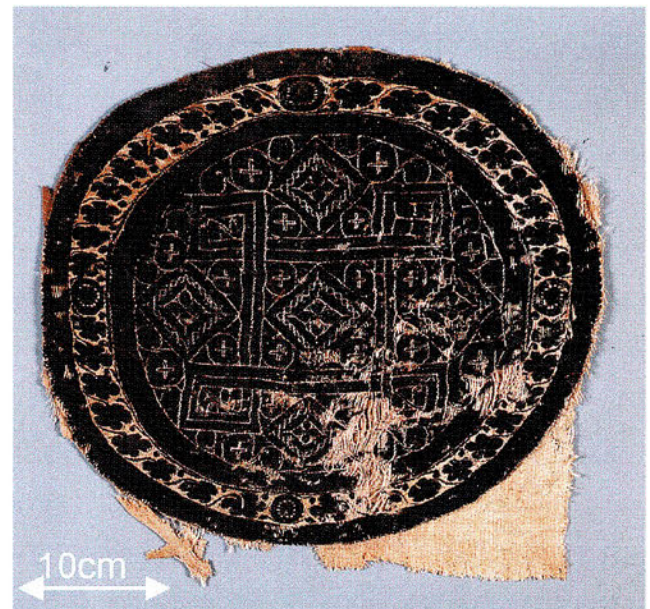


写真1 奈良公園シルクロード交流館所蔵紫円文コプト織り (4世紀)
Photo 1 Coptic purple ornament (4thC) stored in Nara Silk Road Exchange Museum

¹⁾ 京都工芸繊維大学 美術工芸資料館 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

²⁾ 京都造形芸術大学 芸術学部 歴史遺産学科 〒606-8271 京都市左京区北白川瓜生山 2-116

³⁾ 奈良シルクロード博記念国際交流財団 〒630-8211 奈良市雑司町 469

⁴⁾ 京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 生体分子工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

ギリシア神話の神々、アラビアの幾何学文様へと変遷し、イスラム教と密接なつながりを示すようになる。初期のコプト織は、経糸緯糸とも亜麻を用いた無地の織物であったが、三世紀頃から経糸は亜麻で緯糸に亜麻と共に単色に染めたウールを用いた織り込み模様が現れ、三世紀から五世紀頃には、経糸には生成りの亜麻、緯糸に単色に染めたウールに縫い取り線による模様の表現、あるいは多色のウールの使用による模様の表現が見られるようになった。五世紀頃からは経糸緯糸ともに染めたウールが用いられ、時代を経てイスラム教の影響が強くなる頃には絹の使用も見られている（明石 1956；梶谷 1981）。

この紫円文コプト織りについて、赤外スペクトル測定による繊維材質および各種微量分析手法を組み合わせた染料分析を行った。微量サンプリング試料に対応するために可搬型の小型分光器を利用した非破壊的な顕微反射分光システムを新たに構築するとともに、ESI イオン化によるアントラキノン系赤色染料の質量分析を新たに導入し、種々の化学分析手法を組み合わせた高精度の同定を行った。

今回構築した顕微可視反射分光システムは、通常の顕微鏡とファイバー誘導型小型分光器を組み合わせた移動可能なものであり、50 μ m ϕ の微小領域範囲の測定が可能である。また、エレクトロスプレーイオン化（ESI）法は、質量分析において液体クロマトグラフと組み合わせて用いられるソフトなイオン化法の一つである。現在、MALDI 法などと同様に天然物やタンパク質などの有機化合物の微量構造解析において多用されているが（Gross 2004）、文化財科学の分野での応用例は少ない（Zhang and Laursen 2004）。この顕微分光分析と ESI イオン化によるアントラキノン系赤色染料の同定を含む複合分析手法を用いることにより、微量の繊維片から、複数の染料成分の同定が可能となり、確度の高い総合的な微量分析法を開発することができた。本論文では、この手法を紫円文コプト織りの染料分析に適用し、インジゴと二種の赤色染料の検出に成功したのでその詳細を述べる。

2. 実験

実際の分析においては、およそ 1 mg 程度のウールの燃糸断片（0.5mm \times 10mm 程度）に対して、ATR 法による赤外分光、顕微可視反射スペクトルおよび蛍光 X 線分析を非破壊的に実施した後、少量の溶媒で染料成分を抽出して、可視吸収スペクトル、高速液体クロマトグラフ（HPLC）および質量分析を行った。これらの分析において吸収スペクトルの数学的演算（佐々木・小池・矢野・佐々木 2007）ならびに著者らが開発した蛍光 X 線分析と電子衝撃イオン化（EI）質量分析を組み合わせたインジゴ系染料の極微量同定法（Sasaki *et al.* 印刷中；Sato and Sasaki 2003; Ziderman *et al.* 印刷中）を適用した。

材質分析

繊維標品は田中直（株）のウール（中細）および麻糸リネン 25/2（100%）を用いた。

赤外（IR）スペクトルの測定：Parkin-Elmer Spectrum GX を用い、45° 1 回反射 ATR 法（Ge クリスタル）にて行った。

蛍光 X 線分析による元素の検出：堀場製 XGT2000W 型 X 線分析顕微鏡（エネルギー分散型）により測定した。

顕微可視反射可視スペクトルの測定：ニコン製 XE600 型顕微鏡にファイバー誘導型可視分光光度計を装着して 100W ハロゲンランプを光源とする顕微可視反射分光システムを構築した。測定時は対物 20 倍レンズを通した反射光を直接受光した。

染料抽出液の紫外・可視吸収スペクトルの測定：島津製作所 UV-3101PC 型及び Multi-spec 1500 型紫外・可視分光光度計を用いた。

高速液体クロマトグラフ分析：日本分光 PU-2980 送液システムを用い、メタノール／水／磷酸三液低圧グラジエントにて行った。カラムはコスモシール C₁₈PS2（4.6 mm \times 150mm）を用いた。

電子衝撃イオン化（EI）による質量分析：島津製作所 QP-5000 を用い、試料直接導入法（DI 法）にて行った。エレクトロスプレーイオン化（ESI）による質量分析：Thermoelectron LCQ を用い、イオン化電圧 4.5mV、

イオン源温度 200 °Cにてインフュージョン法で行った。染料成分の抽出：約 1 mg の染色ウール標品の繊維断片及びコプト織試料繊維断片より染料を抽出した。インジゴあるいはジプロモインジゴには *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 100 μ l を用いて抽出し、赤色成分には 3 %HCl/MeOH (1 : 1) 溶液 200 μ l を用いた。

染色標品の作成：ウールに対するコチニール、西洋茜、ケルメスによる染色は明礬で先媒染し、ラックは無媒染で行った。インジゴによる染色は NaHSO₃ による還元溶液を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 目視による資料の観察

紫円文コプト織り資料は、Photo 1 に示したように経 34.8cm、緯 37.0cm の円環状断片である。生成りの経糸に紫系の緯糸で円文様を織り出した裂地を、再利用のために円文部のみを切り取って別の生成り布地に縫いつけたものである。円環模様はぶどうの葉と茎で表現され、上下左右四箇所に小連珠円を配し、円内は方形を組み合わせた組紐文様と幾何学文が描かれている。織技法は円とぶどうの葉や茎、小連珠円については綴れ織り、円内

の組紐や幾何学文については、生成りの糸を用いた縫い取りである。このような円文はチュニックの肩や身頃の裾近くに飾りとして織り込まれたもので、幾何学文様が比較的シンプルなことから、4～5世紀に製作された可能性が高いと考えられている (坂本 2004)。この紫円文コプト織りでは経糸と横糸の材質が異なり、経糸は無染色の麻類、横糸は紫色のウールと想定される繊維が用いられている。横糸は S 撚、縦糸は S 撚の糸二本をさらに Z 撚した双糸である (Photo 2B, C)。この裂には、土などが付着しているため、出土時のまま洗浄されず、そのまま保管されてきたものと考えられる。また、紫色の緯糸は色合いが不均一であり、生成りの経糸の一部には、赤色の色移りが見られた (Photo 2A)。

3.2 赤外分光分析法による材質同定

赤外スペクトル (ATR 法) の測定により経糸および緯糸の材質分析を行なった (Fig. 1)。紫円文コプト織りに用いられた経糸 (生成り) は 1000cm⁻¹ から 1100 cm⁻¹ 付近と 3400cm⁻¹ 付近に吸収が認められ、多糖類に特徴的なピークを示した。麻類に代表される植物性繊維の主成分は、グルコースが β -1,4-グリコシド結合に

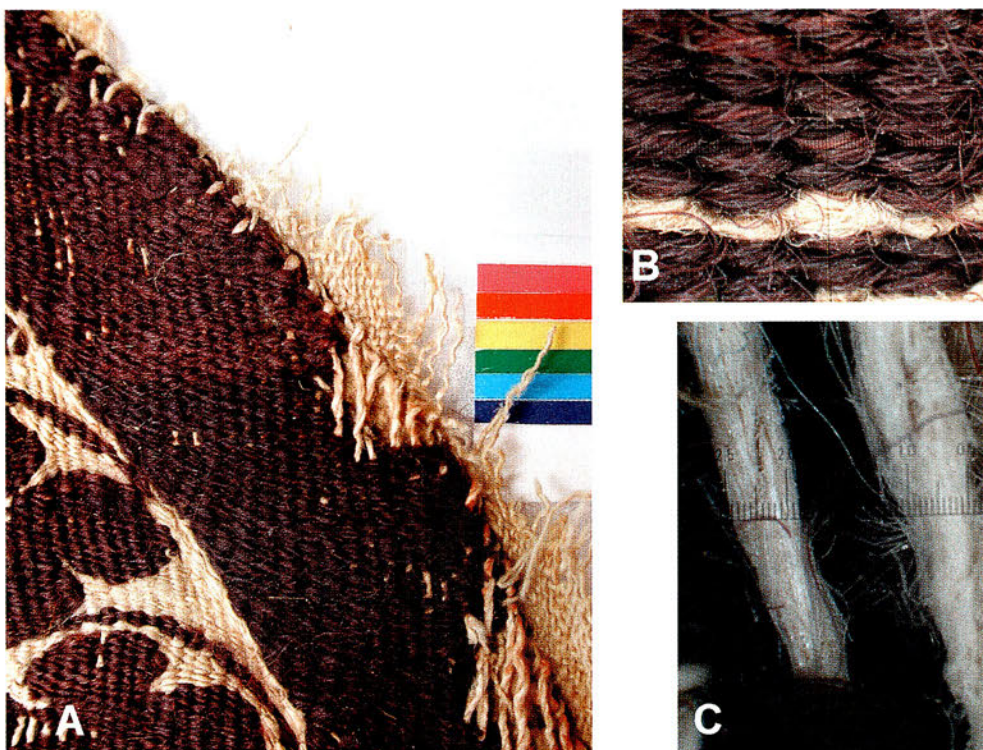


写真2 紫円文コプト織り (部分)
Photo 2 Coptic purple ornament (part)

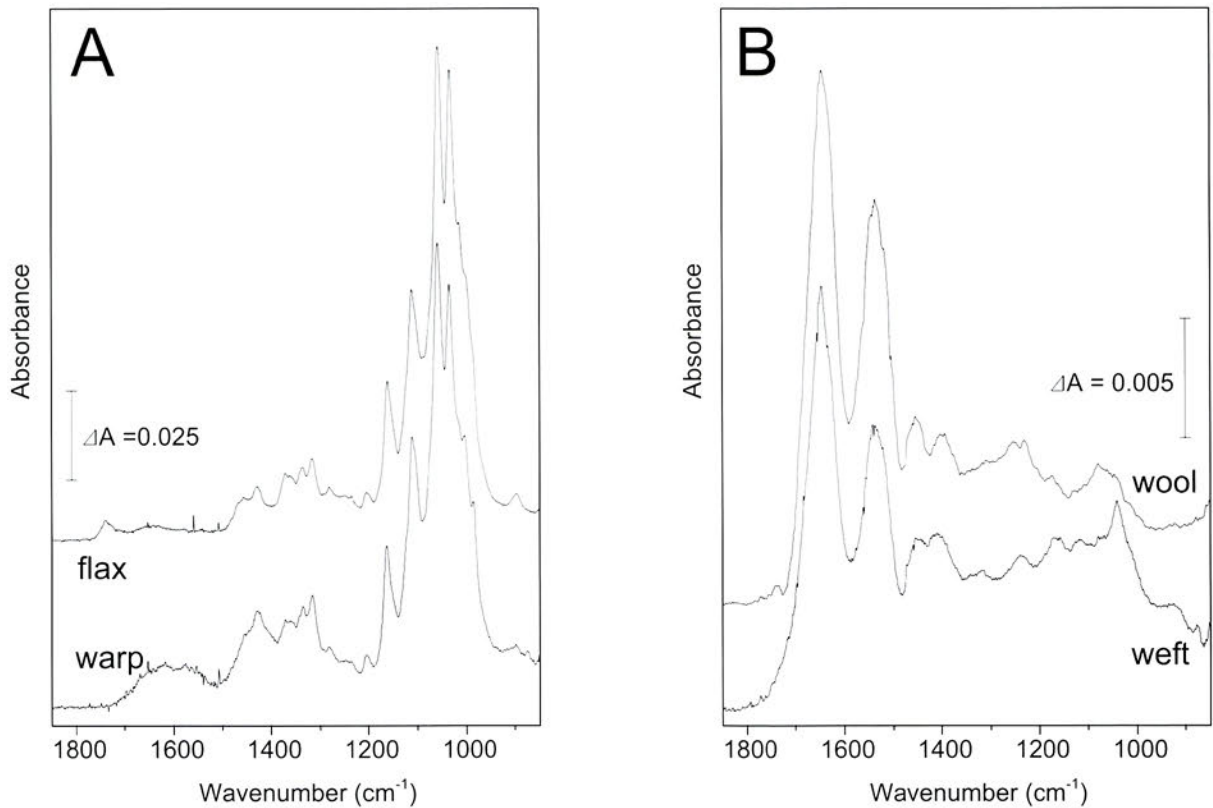


図1 紫円文コプト織りにおける繊維の赤外スペクトル (ATR)
 (A)経糸および亜麻標品, (B)緯糸およびウール標品
 Fig.1 IR spectra (ATR) of the threads of Coptic purple ornament.
 (A)warp and standard flax, (B)weft and standard wool

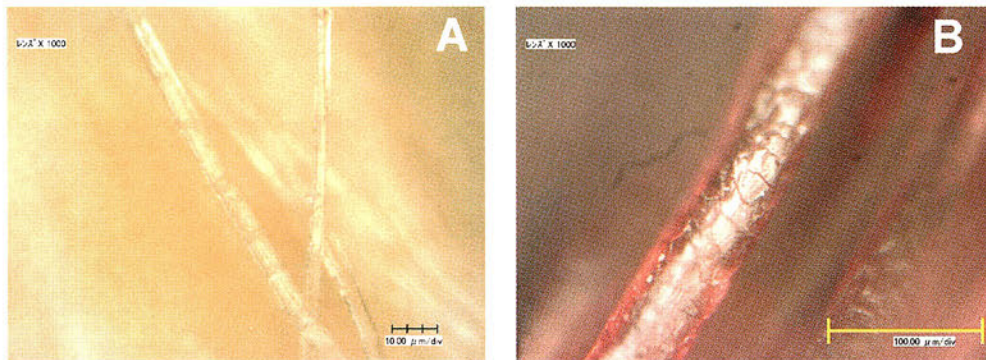


写真3 紫円文コプト織りから採取した繊維の顕微鏡写真
 (A)経糸, (B)緯糸
 Photo 3 Photomicroscopes of the fibers from Coptic purple ornament.
 (A)warp, (B)weft

よって多数縮合したセルロースである。大麻、亜麻、苧麻と比較すると、この経糸の赤外スペクトルは亜麻または苧麻と類似し、セルロースの特徴を示した (Fig. 1A)。顕微鏡観察から、およそ $30\mu\text{m}$ 間隔で節を持ち、単繊維径が $15\mu\text{m}$ 程度の比較的細い繊維であった (Photo 3A)。これは、有節の $15\sim 20\mu\text{m}$ 程度の径を持つとされる亜麻の特徴と一致し、亜麻に比べて太い苧麻 (径 $25\sim 75\mu\text{m}$ 程度) とは異なるものである (相宅・

村岡 1982)。また、コプト織りが製作された地域が亜麻の産地であることから (梶谷 1981)、この経糸は亜麻と考えるのが妥当である。紫円文コプト織り円環内部の文様の縫い取り線に用いられた生成りの糸は経糸と類似の赤外スペクトルを示し、同様に亜麻が用いられているものと考えられる。

緯糸 (紫色) は、 1650cm^{-1} と 1550cm^{-1} 付近に特徴的な一組のピークが認められた。これらはポリアミドに

おけるアミド I とアミド II のピークと想定され、緯糸がたんぱく質を成分とする動物性繊維であることを示している (Fig. 1B)。アミド I のピーク位置から、絹などにおける主要な二次構造であるシート構造よりもウールなどの主構成成分であるヘリックス構造を持つ繊維である。実際、Photo 3B に示したように顕微鏡観察では繊維表面にスケールの存在が認められ、赤外分光分析による結果と併せて、緯糸はウールであると考えられる。

このように、紫円文コプト織りには、経糸に亜麻、緯糸にウールが使用されていることが明らかとなった。経糸と緯糸に二種の繊維を用いる織物は 3 世紀から 5 世紀ごろに製作されたと考えられているところから、製作年代として 4 - 5 世紀ごろとする坂本の報告 (坂本 2004) と一致する結果である。

3.3 染料の同定

3.3.1 顕微分光システムを用いた可視反射スペクトルの測定

本研究において行った分析スキームを Fig. 2 に示した。積分球を用いる紫外・可視分光光度計で、今回のような微量の試料の反射スペクトルを測定すると S/N 比が低下し、良好なスペクトルが得られない。そのため、

微量試料に対応するために可搬型の小型分光器を利用した非破壊的な顕微反射分光システムを新たに構築した。Photo 4 に顕微可視反射スペクトル測定時の紫円文コプト織り試料及び受光部を示した。対物 20 倍のレンズを用いた時の顕微鏡全視野約 0.5mm 平方の中で、測定域は最大直径約 50 μ m の微小領域である。このシステムにより、紫円文コプト織りからのサンプリング試料の一部を用いて非破壊的に顕微可視反射スペクトルを測定す

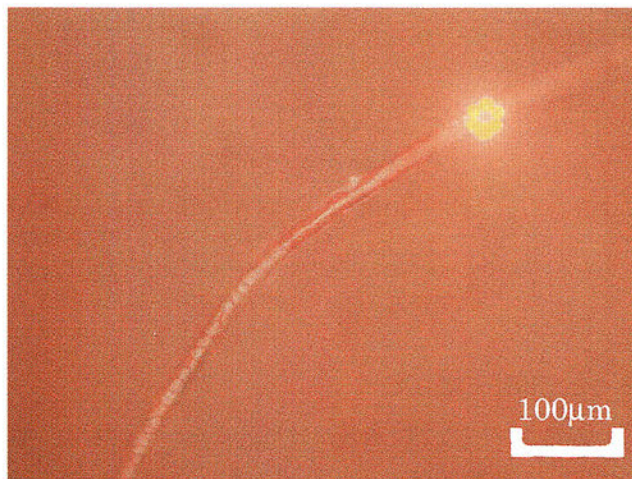


写真 4 顕微可視反射スペクトル測定時の紫円文コプト織り試料 (黄色は受光部外縁の大きさを示す)

Photo 4 Micrograph of Coptic purple ornament in visible reflection micro spectroscopy (yellow circle indicates size of the fiber-probe).

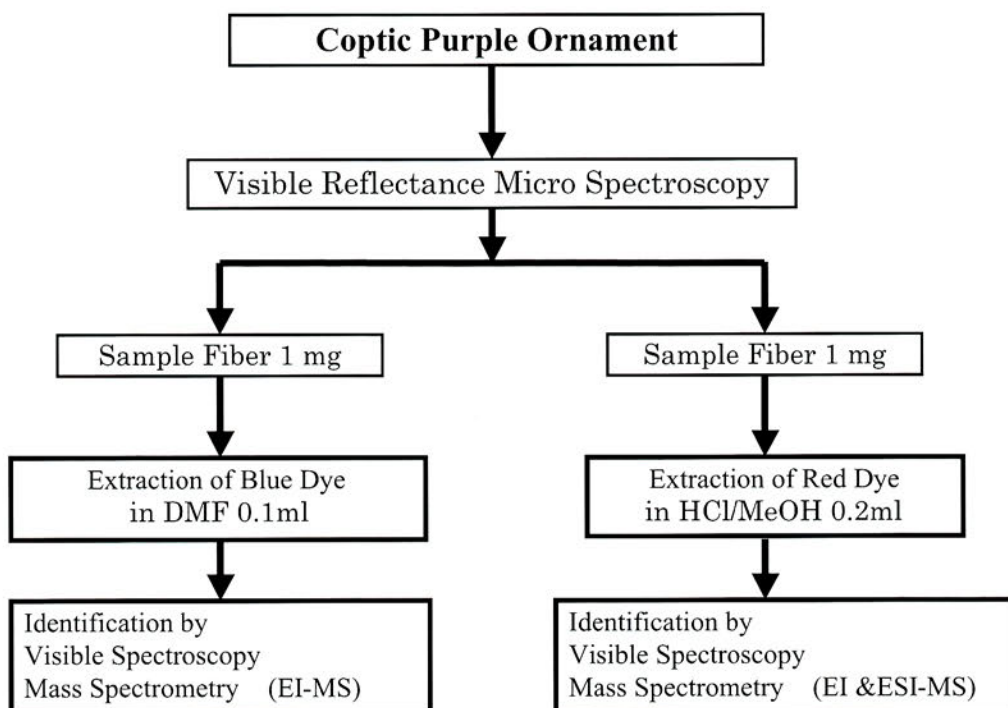


図 2 紫円文コプト織りに対する染料分析スキーム

Fig. 2 Dye analysis scheme for Coptic purple ornament

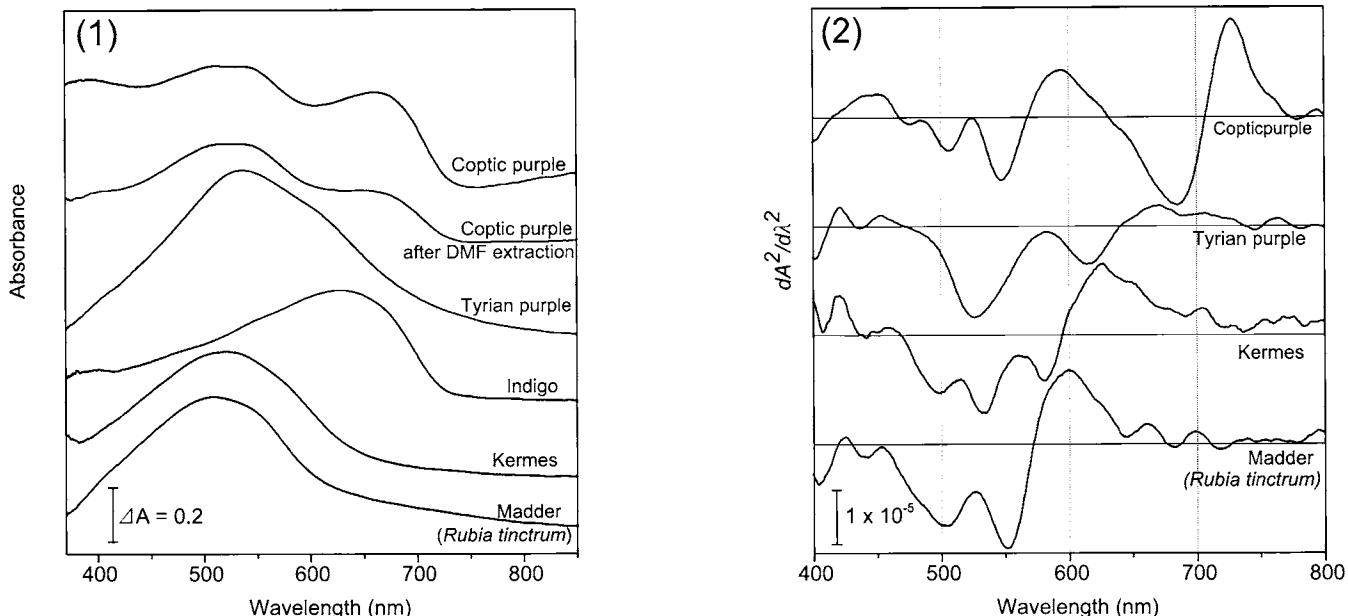


図3 紫円文コプト織りおよび各種天然染料によるウール染色布の顕微反射スペクトル
(1)反射スペクトル, (2)二次微分スペクトル

Fig. 3 Microscopic visible reflectance spectra of the Coptic purple ornament and wool fibers dyed by several natural dyestuff
(1)reflectance spectra, (2)second derivative spectra

ることが可能となった。

一般にコプト織では紫色が特徴的に用いられるが、染料として、貝紫が使用される例と藍とアントラキノン系赤色染料（西洋茜或いはケルメス等の昆虫由来色素）の重ね染めで表現される場合がある（明石 1956；梶谷 1981）。まず始めに、顕微可視反射スペクトルを測定し、そのスペクトルについてインジゴを主成分とする藍染、ジプロモインジゴを含む貝紫染めおよび代表的なアントラキノン系赤色天然染料によって染色したウール標品と比較した。紫円文コプト織りからのスペクトルは Fig. 3(1)に示したように、500–550nm 付近と 670nm 付近に極大吸収を示した。前者は明礬で媒染した西洋茜染めやケルメス染めのようなアントラキノン系の赤色染料の吸収領域であり、後者は藍染めにおいて認められるインジゴの吸収領域である。得られたスペクトルから赤色染料の特定は、スペクトルが平坦であり、極大吸収波長が不明確であるため困難である。そこで、極大吸収波長を明確にするために、吸収スペクトルを吸光度の波長に対する 2 次微分スペクトルに変換した（佐々木・小池・矢野・佐々木 2007）（Fig. 3(2)）。その結果、この紫円文コプト織りの反射スペクトルは、明礬媒染による西洋茜染めから得られたスペクトルに類似することが分かった。

貝紫染めにおいては、貝の種類によってはジプロモインジゴに加えてインジゴを含む場合があるため（Ziderman 1986）、まず貝紫の使用の有無に焦点を絞り、青色染料成分の特定のために微量破壊分析を行った。

3.3.2 青色成分の分析

貝紫由来の染料成分はインジゴ分子の二つの水素が二つの臭素に置換したジプロモインジゴである。著者らは、この臭素の有無と分子量の違いに着目して、蛍光 X 線分析と質量分析を併用する貝紫の同定法を確立し、その有効性を報告してきた（Sasaki *et al.* 印刷中；Sato and Sasaki 2003）。この方法を用いることにより、貝紫が用いられているかあるいは藍、ウォードなどのインジゴを主成分とする染料が使用されているかを容易に決定することができる。そこで、本紫円文コプト織り試料に対して本方法を適用して分析を行い、青色成分の特定を行った。

Fig. 4 に紫円文コプト織りの紫緯糸について蛍光 X 線スペクトルの測定結果を示した。ここで貝紫が用いられているのであればジプロモインジゴ分子中の臭素の発光が観測される。実際に、ジプロモインジゴを含む染料によるウール試料（AL-Tar 遺跡出土織物断片）（Sato and Sasaki 2003）では 12KeV 付近に臭素 K α 由来の特性 X 線が観測されたが、紫円文コプト織りのウール

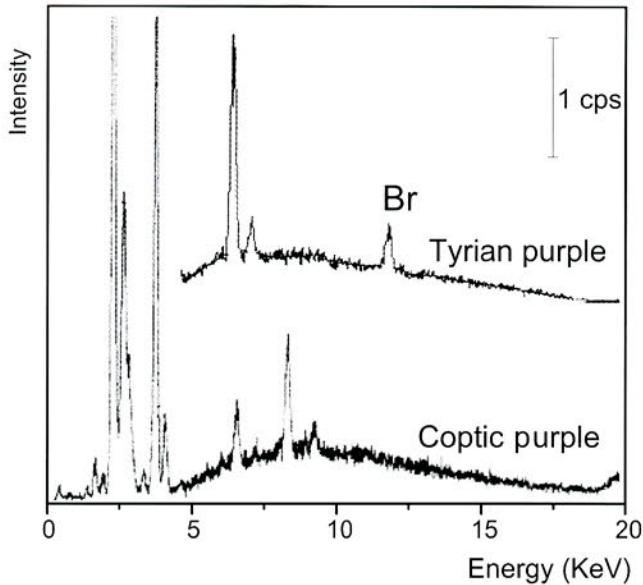


図4 紫円文コプト織りおよび貝紫染めウール（アル・タール遺跡出土, Sato and Sasaki 2003）の蛍光 X 線スペクトル
 Fig. 4 X-ray fluorescence emission spectra of Coptic purple ornament and an example of tyrian purple dyed with wool textile excavated at Al-Tar Archeological Site (Sato and Sasaki 2003)

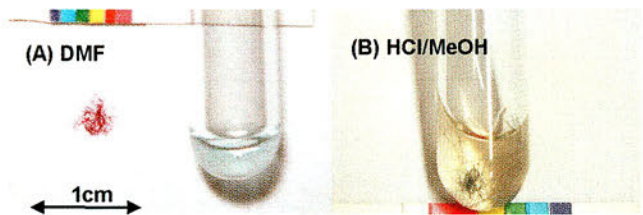


写真5 DMF(A)および3%HCl/MeOH(B)による紫円文コプト織りからの染料の抽出
 Photo 5 Dye extraction from Coptic purple ornament by DMF(A) and 3%HCl/MeOH(B).

片ではその領域にはピークが認められなかった。この結果は貝紫が用いられているのではなく、インジゴと想定される青色染料と赤色染料の重ね染めであることを示唆するものである。染料成分を確定するために、更に、繊維片を極少量サンプリングし、染料成分を抽出して破壊分析により詳細に検討した。

紫円文コプト織り緯糸 (0.7mg) から DMF 100 μ L を用いて染料の抽出を行った (Photo 5A)。糸の紫色の青味が減少し、青色の DMF 抽出液が得られた。この DMF を用いる抽出法では青色成分のみが抽出され、赤色成分は抽出されずに糸上に残存した。従って DMF 抽出後の紫円文コプト織り緯糸の吸収スペクトルは明らかに抽出前よりも 670nm 付近のインジゴ由来のピーク (Fig. 3) が減少した。青色抽出液の可視吸収スペクトル

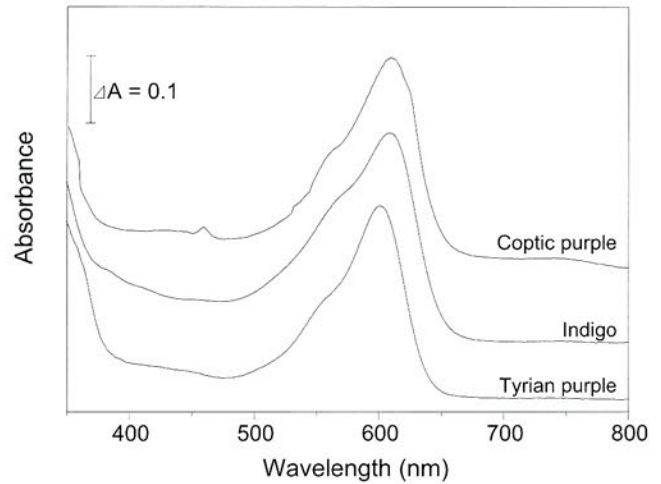


図5 紫円文コプト織りおよび青色天然染料の DMF 抽出液の可視吸収スペクトル
 (1)紫円文コプト織り, (2)インジゴ, (3)貝紫

Fig. 5 Visible absorption spectra of DMF extracts from Coptic purple ornament and fibers dyed with blue dyestuffs (1)Coptic purple ornament, (2)indigo, and (3)tyrian purple

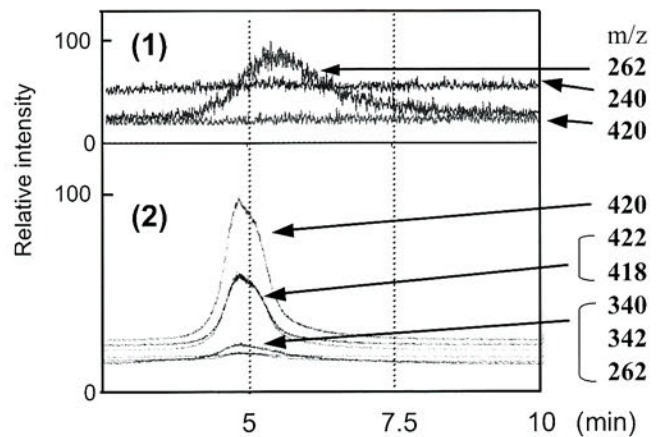


図6 EI マススペクトル (SIM トレース)
 (1)紫円文コプト織りからの青色染料抽出液, (2)貝紫抽出物
 Fig. 6 EI mass spectra (SIM trace) of blue dye extracts (1)Coptic purple ornament, (2)tyrian purple extract

を測定し、インジゴを主成分とする藍染ならびにジプロモインジゴを含む貝紫染めウールからの DMF 抽出液のスペクトルと比較した (Fig. 5)。インジゴ、ジプロモインジゴとも 600nm 付近に可視部の極大吸収を示し、紫円文コプト織りからの抽出液も同様であった。ジプロモインジゴとインジゴの吸収スペクトルの違いは小さく、これにより両者を区別して、決定するのは困難である。そのため、直接試料導入法を用いる電子衝撃 (EI) イオン化による質量分析を行った。この方法ではインジゴであれば、その質量数 (m/z) 262 が、また、貝紫染めではジプロモインジゴ由来の m/z 420 のイオンが検出

されるはずである。Fig. 6 に m/z 262 と 420 の SIM の結果を示した。紫円文コプト織りからの DMF 抽出液の分析により 262 のイオンが認められたが、420 のイオンは検出されなかった。ジプロモインジゴ抽出液の分析では m/z 420 のイオンが明確に観測されることから、紫円文コプト織りの紫色がジプロモインジゴを含む貝紫ではなく、インジゴを主成分とする青色染料が使用され、これと赤色染料との重ね染めであることが明確となった。さらに DMF 中のインジゴチンの吸光度と今回得られた抽出液中のインジゴ成分の吸光度から濃度を求めたところ、試料 0.7mg 中には少なくとも μg オーダーのインジゴが含まれていることが明らかとなった。

3.3.3 赤色成分の分析

3.3.3.1 可視吸収スペクトル

紫円文コプト織り緯糸の紫色には色むらが存在し、色調が一定ではなかった。そのため、円文周辺六箇所からそれぞれ 1 mg 程度の極微量試料断片を採取し、それぞ

れの吸収スペクトルを測定した。Fig. 2 に示した経路に従い、試料断片から 200 μL の 3% HCl/MeOH 溶液を用いて赤色染料成分の抽出を行った。Photo 5(B) に示したように、得られた抽出液は黄色を呈し、抽出後の糸は青色であった。この抽出条件では、インジゴあるいはジプロモインジゴは抽出されない。Fig. 7 に特徴的なスペクトルを示した二つの試料 A および B の例をアントラキノン系赤色染料抽出液のスペクトルと共に示した。A、B いずれの試料においても可視吸収スペクトルは 500nm 付近に極大吸収を示し、酸性条件下におけるプルプリン、コチニール、ラックあるいはケルメスの吸収極大波長とおおむね一致した。試料 A のスペクトルは 480nm、450nm ならびに 515nm 付近の極大吸収が明瞭に認められたが、試料 B では同じ吸収が想定されるものの不明瞭であった。他の採取した 4 箇所の試料は A と B の中間的なスペクトルを示した。

吸収極大波長を明確にするために、吸収スペクトルを

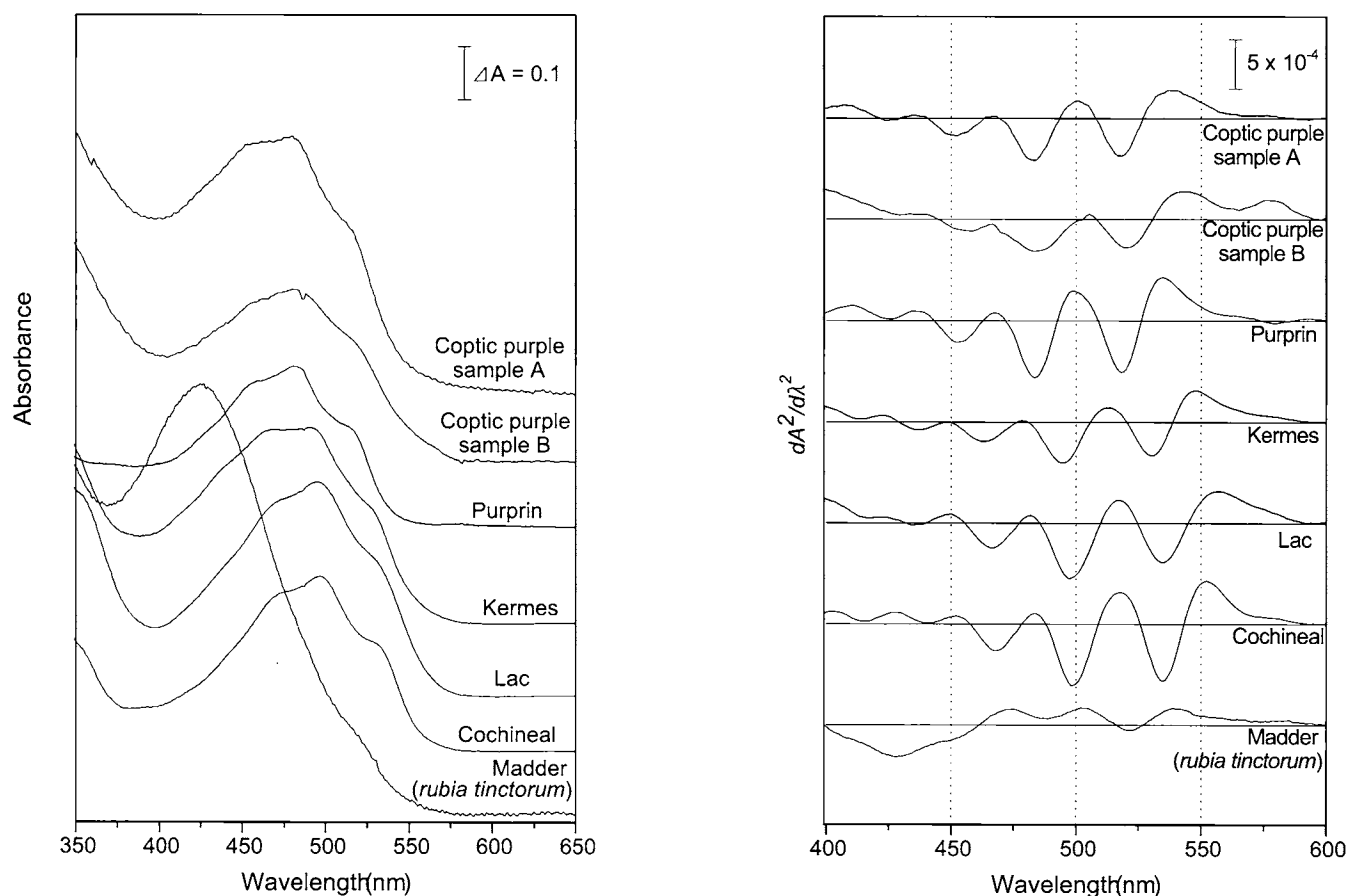


図7 紫円文コプト織りおよび各種赤色天然染料からの抽出液の可視吸収スペクトルの測定
(1)吸収スペクトル, (2)二次微分スペクトル

Fig. 7 Visible absorption spectra of dye extracts from purple ornament and typical natural red dyes.
(1)visible absorption spectra, (2)their second derivations

吸光度の波長に対する2次微分スペクトルに変換した(佐々木・小池・矢野・佐々木 2007)。Fig. 7(2)に示したように、試料 A, B いずれにおいても 450nm, 480nm と 515nm 付近に吸収極大が認められ, A, B とともに同一の染料成分を持つものと考えられる。上記のプルプリン, コチニール, ラックおよびケルメス染めウールからの抽出液標品の二次微分スペクトルと比較したところ, プルプリンに 451nm, 482nm 及び 517nm に吸収極大が認められ, 紫円文コプト織り採取試料 A, B からの抽出液の二次微分スペクトルとほぼ一致した。他の赤色染料とは明らかに異なる吸収極大波長を示したところからこの紫円文コプト織りには西洋茜の成分の一つであるプルプリンが含まれていることが明らかになった。現在, 一般に西洋茜と呼ばれる *Rubia tinctorum* には主成分としてアリザリンが含まれ, プルプリンの含有量は少ない。実際に西洋茜 (*Rubia tinctorum*) で染色したウールからの抽出液の吸収スペクトルは, 420nm 付近に極大吸収を有し, アリザリンを主成分として含むことを示している。500nm 付近に吸収を持つプルプリン成分はわずかであり, 二次微分で存在が認められるのみである。従って, 紫円文コプト織りで残存している染料成分は, 西洋茜に含まれる一成分であるものの, 通常西洋茜染め試料からの抽出液の成分分布とは大きく異なるものであると想定される。

試料 A の吸収スペクトルならびに二次微分スペクトルはいずれもプルプリンのスペクトルとほぼ一致したが, 試料 B では吸収スペクトルが平坦化して吸収極大が不明瞭であった。また, 二次微分スペクトルはプルプリンと吸収極大は一致するものの, ピーク幅の広がり認められた。これは染料成分としてプルプリン以外の 500nm 付近に吸収を持つ赤色成分の混在を示唆するものである。実際に, 試料 B 抽出液の吸収スペクトルとプルプリンのスペクトルとの差スペクトルを求め, それを二次微分スペクトルに変換したところ, ケルメス染め試料からの抽出液と類似したスペクトルが得られた。試料 B の赤色成分には A とは異なって二種類の染料が存在し, 第二の成分としてケルメスが用いられている可能性を示すものである。このように, 紫円文コプト織りには A, B 双方で検出されたプルプリンを主成分とする赤色

染料が使用されているとともに, 部位によってはケルメスと想定される第二の赤色染料が存在していることを示している。このプルプリンとケルメスの両者の存在を明確にするために更に高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析ならびに ESI および EI 法による質量分析を行った。

3.3.3.2 HPLC による分析

ODS (オクタデシルシリカゲル) 充填カラムを用いる逆相 HPLC での分析を, Wouters による既存の方法を一部改良して行った (Wouters 1985, Gonzales 2002)。紫円文コプト織りの試料 A および B のクロマトグラムを同条件下における各アントラキノン系赤色染料標品混合物のクロマトグラムと共に Fig. 8 に示した。試料 A

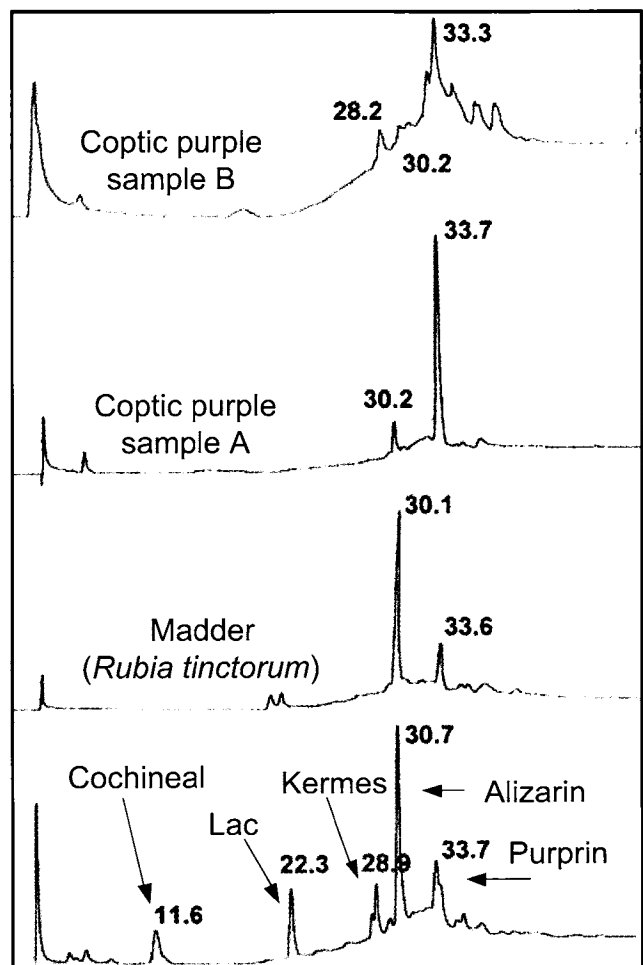


図8 紫円文コプト織りからの赤色抽出液, 現代の西洋茜および代表的な天然染料染色布からの抽出液の HPLC 分析 (検出波長 254nm)

Fig. 8 HPLC chromatogram monitored at 254nm of red dye extracts from Coptic purple ornament (sample A and B), textiles dyed with modern madder, and typical natural red dyes.

からの抽出液のクロマトグラムにはプルプリンと一致する保持時間に主成分が検出され、さらにアリザリンと一致する保持時間にもピークが認められた。検出波長におけるアリザリンとプルプリンの吸光係数がほぼ等しいところから成分比を求めると、アリザリンとプルプリンの比はおよそ1:9である。西洋茜 (*Rubia tinctorum*) 染めウールからの抽出液では、吸収スペクトルにおいて想定されたのと同様にアリザリンとプルプリンの成分比は、およそ8:2であり、紫円文コプト織り試料からの抽出液にはアリザリンが極めて少ないことがHPLC分析においても確認された。

試料 B からの抽出液のクロマトグラムには試料 A と同様にアリザリンとプルプリンに相当する保持時間に A と同様の比でピークが認められ、同様の染料が用いられていることを示した。さらに、そのピークに加えてケルメスの保持時間と一致するピークが検出された。

3.3.3.3 質量分析

可視吸収スペクトルならびに HPLC 分析により検出されたプルプリンならびにケルメスの存在を確定するために、ESI および EI イオン化による質量分析を行った。

はじめに、赤色染料標品染色布からの抽出液の ESI イオン化による分析を行い、その有効性を評価した。Fig. 9 に示したように、ESI イオン化法はコチニールの成分であるカルミン酸、ラックの主成分であるラッカイン酸、ケルメスの成分であるケルメス酸のようなカルボキシル基を有するアントラキノン染料に対して、高い感度を有し、容易にそれぞれの染料成分の分子イオンが検出可能であることが分かった。インジゴの検出に有効な EI イオン化法ではこれらの物質の検出は困難であるため、ESI イオン化法がこれらの赤色アントラキノン系染料の同定に利用できることを示している。この ESI 法で試料 B からの赤色染料抽出液を、直接イオン源内に

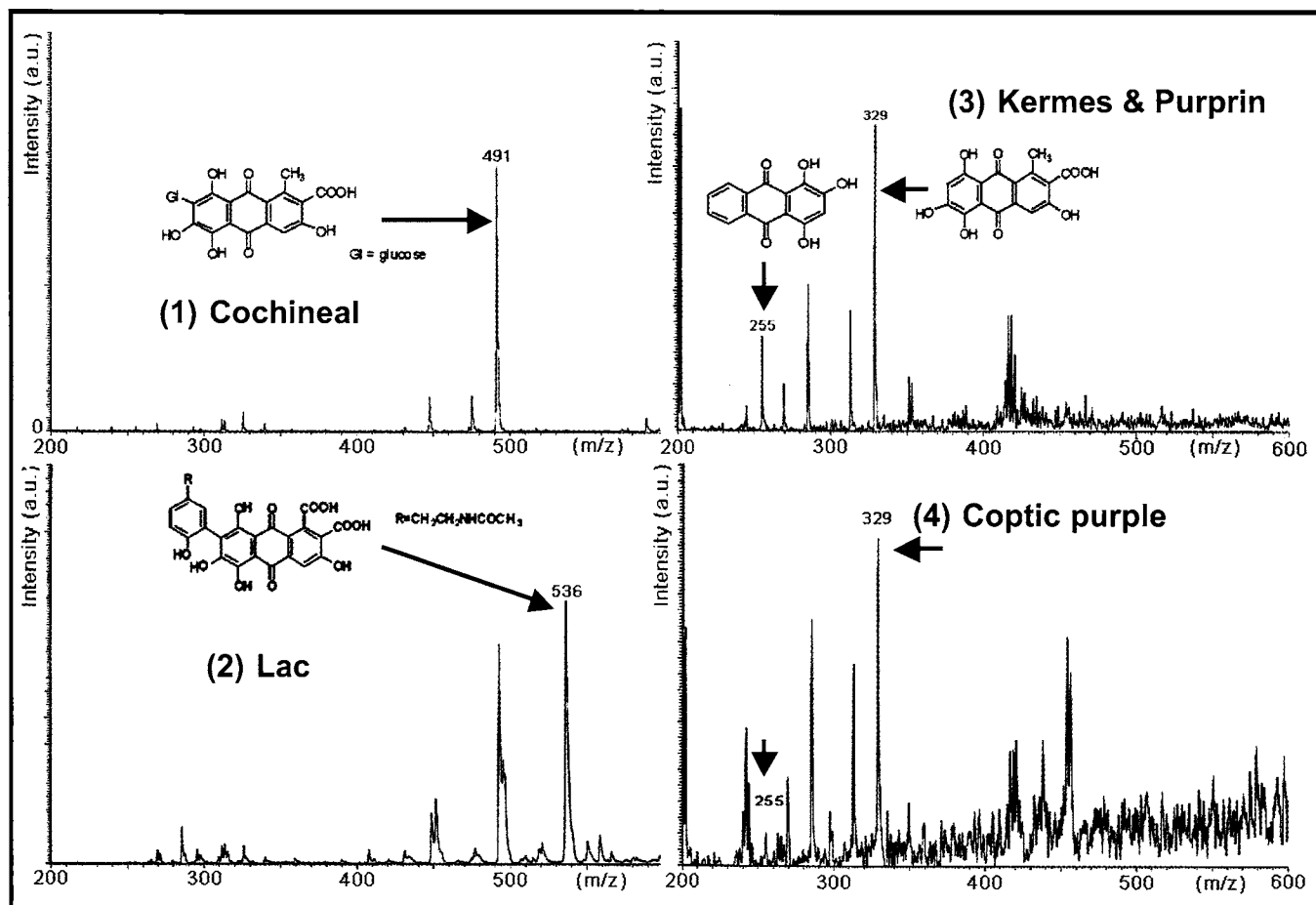


図9 紫円文コプト織りおよび代表的な赤色天然染料からの抽出液の ESI マスペクトル
(1)コチニール, (2)ラック, (3)ケルメス, (4)プルプリン

Fig. 9 ESI-mass spectra of red dye extracts from Coptic purple ornament and standard typical natural red dyes (1)cochineal, (2)lac, (3)kermes, and (4)purprin

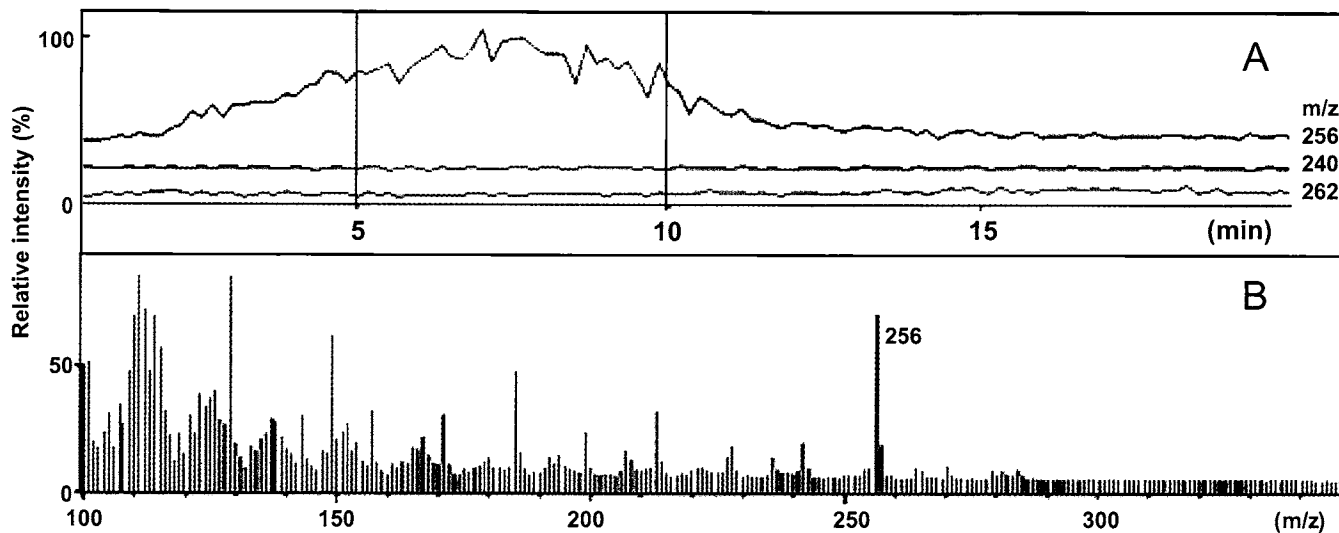


図10 紫円文コプト織り（試料 A）からの染料抽出液の EI マススペクトル
 (A)SIM トレース (m/z=240, 256, 262), (B) 5 分～10 分における積算スペクトル

Fig. 10 EI-mass spectrum of dye extract from Coptic purple ornament,
 (A)SIM trace of m/z=240, 256, and 262, (B)Integrated spectrum from 5 to 10 minutes.

溶液として導入するインフュージョン法にて測定したところ、ケルメスの主成分であるケルメス酸の分子イオンに相当する m/z 329 のイオンが検出され (Fig. 9D), 試料 B にケルメスからの染料成分が存在していることが質量分析からも確認できた。一般に ESI イオン化による質量分析は分子の構造によって検出感度が大きく異なる。先述のようなカルボキシル基を有する赤色アントラキノン系染料にはきわめて有効であるが、アリザリン、プルプリンのようなこれを持たない場合には検出感度が極端に低下する。そのためプルプリンの存在を確定するために、紫円文コプト織り試料 A, B からの抽出液の EI イオン化による質量分析を行った。このイオン化条件ではアリザリン、プルプリンの検出は可能であるが、ケルメス酸などのカルボン酸類の直接的な検出は困難である。試料 A について DI 法で測定したところ、Fig. 10 に示したようにプルプリンの分子イオンに相当する m/z 256 のイオンが検出され、プルプリンの存在が確認できた。以上の結果より、この紫円文コプト織りの紫色は、赤色成分として主にプルプリンを含む染料に青色成分としてインジゴを含む染料で重ねて染めたものであることが明らかとなった。また、この紫円文コプト織りには部位によりケルメスからの成分が存在していることがわかった。

一般にプルプリンを成分として含む染料には茜類が想

定される。現在、いわゆる西洋茜である *Rubia tinctorum* の主成分はアリザリンであり、プルプリンも含まれているもののその量は少ない。西洋茜染めからの抽出液の吸収スペクトル、HPLC の結果はこれと矛盾しない。しかしながら、今回の紫円文コプト織りの分析で得られたプルプリンに対するアリザリン量は現代の西洋茜 (*Rubia tinctorum*) に比べて異常に少ない。この理由について本研究のみで明確にすることは困難であるが、Wouters は茜の種類によってアリザリンとプルプリンの含有量が大きく変化し、中でも Wild タイプの西洋茜である *Rubia Peregrina* ではアリザリン含有量が非常に少なく、プルプリンの 10 から 20% 程度であることを報告している (Wouters 2001)。したがって本紫円文コプト織りにおける赤色染料として、現代のいわゆる西洋茜 (*Rubia tinctorum*) とは異なる種類の茜が用いられている可能性がある。また、黄色成分となるアリザリンを除く何らかの染色技法が用いられていた可能性も考えられるが、これらについては茜類による染色過程に関する今後の詳細な研究を待つ必要がある (Keijzer 2005)。

この紫円文コプト織りでは部位によって吸収スペクトルが変化し、一部においてプルプリンに加えてケルメスが検出された。二種類の赤色染料の重ね染めが使用されている事例として 15 世紀のルーマニアビザンチン時代

の刺繍糸 (Petriviciu *et al.* 2006), 18 世紀陣羽織 (福岡・斉藤 2005) などが実際に報告されている。また, 全体に顕著な色むらが認められ, 部分的に第二の染料成分が検出されているところから, 使用時の色移り, 遺存環境あるいは保管時において第二の染料成分が付着した可能性も否定できない。本試料の由来が不明確であるため, 今後の研究における課題となろう。

4. 結 論

奈良シルクロード交流館所蔵紫円文コプト織りの材質および染料について, 複数の分析手法を組み合わせた微量サンプリングによる高精度破壊分析を行った。ATR 赤外分光分析と顕微鏡観察により経糸には亜麻, 緯糸にはウールが用いられていることを明確にした。染料は, 今回新たに導入した顕微可視反射スペクトル法より, 微量の試料での非破壊測定が可能となり, 青色染料と赤色染料の重ね染めであることを示すと同時に, スペクトル解析により赤色染料が明礬媒染を用いた西洋茜である可能性を示した。更に著者らが開発した蛍光 X 線と質量分析を併用する高感度分析法により, 貝紫ではなく青色成分としてインジゴが用いられていることを確認した。今回新たに開発した染料抽出液の吸収スペクトルの測定

と演算, HPLC ならびに ESI イオン化質量分析を組み合わせた微量破壊分析手法を用いることにより, 赤色染料には, 西洋茜の一成分であるプルプリンを含む染料が用いられ, 試料の一部にはケルメス由来の成分が存在することを明らかにする事が出来た。得られたプルプリンの含量 (成分比) は現代のいわゆる西洋茜 (*Rubia tinctorum*) とは大きく異なることから, コプト織に用いられた染料あるいは染色技法についての重要な知見が得られた。この様に, 本研究では, 非破壊的な顕微分光システムの有効性を示すと同時に, 染料抽出溶液に対する微量破壊分析手法を用いることにより, 染料成分の確定に加えて非破壊分析では得られない貴重な情報を得ることができることを示した。

謝 辞

本研究の一部は佐々木良子に対する科学研究費補助金 (奨励研究(B)14915028, 16915009) によるものである。顕微反射分光システムの構築については京都工芸繊維大学名誉教授平山鋭博士にご教示いただきました。蛍光 X 線スペクトルの測定は奈良文化財研究所保存科学研究室 降旗順子氏にお世話になりました。

文 献

- 明石染人 1956『埃及コプト染織工藝史』pp.55-70 京都書院
- 梶谷宣子 1981「概説コプト裂」『染織の美』13 pp.69-77
- 坂本和子 2004『奈良公園シルクロード交流館展示図録』pp.48-50
- 佐々木良子・佐々木健 2005「スペクトロスコピーによる天然染料の分析」『絹文化財の世界』pp.156-168 角川書店
- 佐々木良子・佐藤昌憲・肥塚隆保・河合貴之・前川善一郎・佐々木健 2001「反射分光分析による文化財染織品に用いられた天然染料の分析」『考古学と自然科学』40/41 pp.1-15
- 佐々木良子・小池富雄・矢野俊昭・佐々木健 2007「徳川美術館蔵『兎に立波文』羽織断片の化学分析と復元」『文化財保存修復学会誌』pp.22-36
- 相宅省吾・村岡擁一郎 1982『新繊維材料学』p.148 相川書店
- 福岡裕子・斉藤昌子 2005「江戸期陣羽織に使用された船載赤色毛織物について」『文化財保存修復学会第 27 回大会研究発表要旨集』pp.244-245
- Gonzales M., Meandez, 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
- Gross, J. H. 2004 Mass Spectrometry. pp.441-474, Springer
- Keijzer, H. R. 2005 Dyestuffs in Coptic Textile. *Fragile Remnants, Egyptian Textile of Late Antiquity and Early Islam, MAK Studies* 5, pp.27-35, Hatje Cantz Verlag
- Petriviciu, I., Berghe, I. V., Wouters, J., and Cretu, I. 2006 Analysis of Red Dyestuffs in 15th-17th Century Byzantine Embroideries from Putna Monastery, Romania. *24th Annual Meeting of Dyes in History and Archaeology*, Liverpool, abstract p.26
- Sasaki, Y., Sato, M., Koezuka, T., Nakajima, T., Maekawa, Z., and 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
- Sato, M. and Sasaki, Y. 2003 Blue and Purple Dyestuffs used for Ancient Textiles, *Dyes in History and Archeology*, 19, pp.100-105
- Sasaki, Y., Sato, M., Omura, M., and Sasaki, K. Dye Analysis of Braids used for Japanese Armor dating from the 14th to the 16th Centuries. *Dyes in History and Archeology*, 23, 印刷中
- Wouters, J. 1985 HPLC of Anthraquinones: Analysis of Extracts from Plant and Insects Dyed Textiles. *Studies in Conservation*. 30, pp.119-128
- Wouters, J. 2001 The Dye of *Rubia Peregrina*. I. Preliminary Investigations. *Dyes in History and Archeology*. 16/17, pp.145-157
- Zhang, X., Laursen, R. A. 2005 Development of Mild Extraction Methods for the Analysis of Natural Dyes in Textiles of Historical Interest using LC Diode Array Detector-MS. *Analytical Chemistry*, 77, pp.2022-2025.
- Ziderman, I. I. 1986 Biblical Dyes of Animal Origin. *Chemistry in Britain*, 22, pp.419-21.
- Ziderman, I. I., Sasaki, Y., Sato, M., and Sasaki, K. Thermochromic Behavior of 6-Bromoindigotin: Key to Understanding Purple Dyeing with Banded Dye-Murex. *Dyes in History and Archeology*, 22, 印刷中

(2007年5月8日受付, 2007年10月9日受理)

Chemical Analysis for Coptic Textiles stored in Nara Silk Road Exchange Museum. : An Application of Micro spectroscopic and Mass Spectrometric Analysis

Yoshiko Sasaki¹⁾, Junko Matsubara²⁾, Fumio Okada²⁾, Riko Tsuchihashi³⁾, and Ken Sasaki⁴⁾

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

²⁾ Department of Historical Heritage, Kyoto University of Art and Design, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto 606-8271, Japan

³⁾ Nara Silk Road Exchange Museum, Nara 630-8215, Japan

⁴⁾ Department of Biomolecular Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

Non-destructive and micro sampling analyses are required for the spectroscopic characterization of natural materials and dyestuffs of colored fabric cultural properties. The sampling amount of textile fragment from the precious cultural properties should be minimal, but is restricted by the detection limit of the spectroscopic devices. Furthermore, combination of several analytical methods, especially mass spectrometry was required for discrimination of dyestuffs in the case that direct comparison of their visible spectra is difficult. We have previously reported methods for determination of indigo families by non-destructive and/or micro sampling procedures using XRF and mass spectroscopic analysis in cultural textiles. Here, we would like to report new micro sampling approach combining multiple methods consist of reflectance micro spectroscopic analysis, UV-Visible spectral calculation, HPLC, and mass spectrometry for determination of dyestuff in a Coptic Textiles, Purple round ornament, stored in Nara Park Silk Road Exchange Hall. Visible reflectance micro spectroscopic analysis of the purple ornament indicated to be made by multiple dyeing with red and blue dyestuffs. Second derivation of their spectra showed possible use of madder as red dye. Blue dye was extracted in *N, N*-dimethylformamide from purple wool (0.7mg). Since discrimination of indigo and bromoindigo was difficult in visible absorption spectra of the solution, mass spectrometric analysis (EI ionization) showed only an ion corresponding to indigo, but not that to bromoindigo and/or dibromoindigo, which are major component of tyrian purple. Thus, these results indicated that the purple color was made by multiple dyeing with indigo and any other red dyestuff. Red dyestuff in the purple fragment (ca.1mg) was extracted by 5% aqueous hydrochloric acid/Methanol (1/1). Visible absorption spectra were characteristic of anthraquinoid dye. Second derivation of the absorption spectra was almost same as those of purpurin, an ingredient of madder. However, detailed analysis of the spectra suggested the presence of another red dye. Kermesic acid was detected by HPLC and mass spectrometry with ESI ionization. Thus, purple color in the ornament was confirmed to be made from multiple dyeing with dyestuff including purpurin as madder and indigo as blue dye, and use of kermes in partly.