

文化財染織品における無機成分（1）

— 匹田絞りの『直し』に用いられた無機顔料の SEM-EDS による分析 —

佐々木 良子¹⁾・深江 亮平²⁾・佐々木 健³⁾

●キーワード：SEM-EDS 分析 (SEM-EDS analysis), 無機顔料 (inorganic pigment), 匹田絞りの『直し』 (correction in tie-dye dots), 銀泥 (silver paste), 鉛白 (lead white), 胡粉 (shell white)

1. はじめに

文化財染織品の調査において繊維や染料などの有機物質の同定とその科学的な分析手法の開発は重要な研究対象である（奈良文化財研究所編：2005，佐々木：2007，佐々木・佐々木：2009）。また，染織品には有機物質だけでなく媒染剤や顔料などの無機・金属成分が人為的に添加・使用されていることが多い。このような無機・金属成分の同定と経年変化は，文化財染織品を理解し，保存を考える上で極めて重要である。我々は染織品における無機成分に対する化学的なアプローチとして，蛍光 X 線の使用が染色における媒染剤や染料中の重元素の同定などに有効であることを報告してきたが（佐々木ら：2001，佐々木ら：2007，Sato・Sasaki：2005），染織資料の媒染剤の分析報告（Koestler *et al*：1985，Muller *et al*：2006）を除いて，顔料を主体とする無機着色剤についての実証的な研究は殆んどなされていないのが現状である。

絞り染めは非染色部分を糸で絞って防染して模様を表現する古くから用いられている染色技法である（安藤：1993）。絞り染めの中でも匹田絞りは大きな文様表現に用いられるきわめて重要な手法である（山辺：1966）。この匹田絞りが施された文化財染織資料の中に，防染さ

れた匹田粒に白色ではなく，黒色から褐色を呈するものが見られることがある。これは匹田絞りの『直し』と呼ばれるものであり，従来染織史研究者は匹田絞りの修正痕であると考えてきた（岡田：2005，山川：2009）。すなわち，絞りによる防染が不十分であったため，本来は染色されずに地色（白色）であるべき部分に染料が浸透し，その意図せぬ染色箇所を何らかの白色顔料を塗布して修正した痕とするものである。これらが黒色ないし褐色を示すのはこの白色顔料が経年により変色したものと考えられ，江戸時代初期，中でも寛文期の染織品の多くに認められている。しかしながら，この『直し』に対する変色を伴う白色顔料についての研究がほとんどなされておらず，黒変しているものが多く見られることを根拠に，江戸時代に用いられた代表的な白色顔料の中から鉛白との推定がなされてきたのみである（山川：2009）。唯一の分析例として東京国立博物館所蔵の「黒綸子地橘熨斗模様小袖」の修復に際して，「鉛を検出」との記述がなされているものの，詳細は明らかではない（岡田：2005）。我々は，匹田絞りににおける『直し』に用いられた顔料に注目し，京都工芸繊維大学美術工芸資料館所蔵品の中から匹田粒に対して着色した修正痕を有する資料4点を選んだ。これらの変色部分について SEM-EDS を用いた構成元素の分析を行ない，顔料についての情報を

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⁾ 兵庫県立大学 環境人間学部 〒670-0092 姫路市新在家本町

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

得ると共に変色過程について検討した。その結果、鉛の他にこれまで想定されていなかった銀の使用を初めて見出し、鉛ならびに銀が硫化物に変化することで変色することを明らかにした。本報告ではその詳細について述べる。

2. 実 験

光学顕微鏡観察：マイクロアドバンス社製 31-247 倍ズームレンズ付マイクロスコープ AS-Z31 に 200 万画素 CMOS カメラ AS200C を装着し、デジタル拡大写真を撮影した。

電子顕微鏡観察 (SEM)：日立製作所製走査型電子顕微鏡 S3000N を用い、無蒸着で試料をカーボン導電テープに固定し、高真空中で観察した。加速電圧は 25keV である。

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDS) による元素分析：上記 SEM に付属の EDAX 社製 EDS によりおこなった。加速電圧は 25keV、1000scan である。元素マッピング、線分析ならびにピークデコンボリューション等のデータ処理は EDAX GENESYS SYSTEM を用いて行った。

3. 資 料

京都工芸繊維大学美術工芸資料館所蔵の近世染織品資料の中から、匹田絞りの『直し』による変色部が認められる次の 4 点を選んだ。資料はいずれも大正時代末期から昭和時代初期にかけて収集されたものである。

資料①：『匹田縫（裂）菊松竹梅に宝尽くし縫』（資料番号 AN.106）（江戸時代前期）

資料②：『緋色総疋田御殿衣』（資料番号 AN.89）（江戸時代中期）

資料③：『黒地匹田縫（裂）梅花縫』（資料番号 AN.110-1）（江戸時代前期）

資料④：『白地匹田縫（裂）』（資料番号 K 2）（江戸時代前期）

4. 結果と考察

匹田絞りによる文様表現では匹田の粒を塗りつぶして何らかの文様を表現することがあるが（河上：2009）、

このような文様表現とは無関係な場所を『直し』によるものと判断した。各資料における匹田の『直し』はいずれも匹田粒の染色枠（四角形）の内部になされており、本来は無染色で白色であるべき場所であるが、いずれも茶色から黒色を呈していた。今回の研究では、上記の 4 資料の変色が明確な匹田粒に対して、光学顕微鏡観察に加えて極微量繊維断片を採取し、SEM での観察と EDS 検出器を用いる元素分析、各元素のマッピング分析ならびに線分析を行った。

4.1 目視ならびに光学顕微鏡観察

各資料の光学顕微鏡拡大写真を写真 1 から写真 4 に示した。

資料①は写真 1 A に示した江戸時代前期の小袖あるいは腰巻きの後ろ身頃裂地である（佐々木：2008）。徳川家康の孫、後水尾天皇中宮和子（東福門院）着用との伝承がある（野村：1938）「斜格子菊吉祥文模様腰巻」（国立歴史民俗博物館所蔵「野村コレクション・小袖屏風」H-35-16）と同裂である（河上：2008、山川：2009）。豪華な刺繍と精緻な染めがなされた江戸時代前期の代表的な染織品であり、その匹田はきわめて粒の細かい（60 粒／鯨尺）ものである（佐々木ら：印刷中）。『直し』による匹田粒の変色部分は赤、青および黒いずれの匹田においても多数認められ、いずれも黒色を示していた（写真 1 B, C, D, E）。

資料②は写真 2 A に示した江戸時代中期頃の総赤匹田の衣装である。拡大写真（写真 2 B, C, D）に示したように、『直し』による変色部分は全体でおよそ 10 箇所に認められ、いずれも茶色を示していた。匹田枠の内部の茶色の変色部に白色の付着物が認められた。

資料③は写真 3 A に示した江戸時代初期の裂地断片である。資料①と同様に黒匹田の粒に本来白色であるべきところを黒色で塗りつぶしたような『直し』が施されている。拡大写真（写真 3 B, C, D）に示したように黒色の固体成分が絹糸上に塗布されていることが分かる。

資料④は写真 4 A に示した江戸時代前期の裂地断片である。匹田の粒は比較的大きく、黒変部はその中の一部分のみである。匹田粒全体が塗りつぶされている上記資料①、②、③とは異なり、匹田粒において染料が浸透

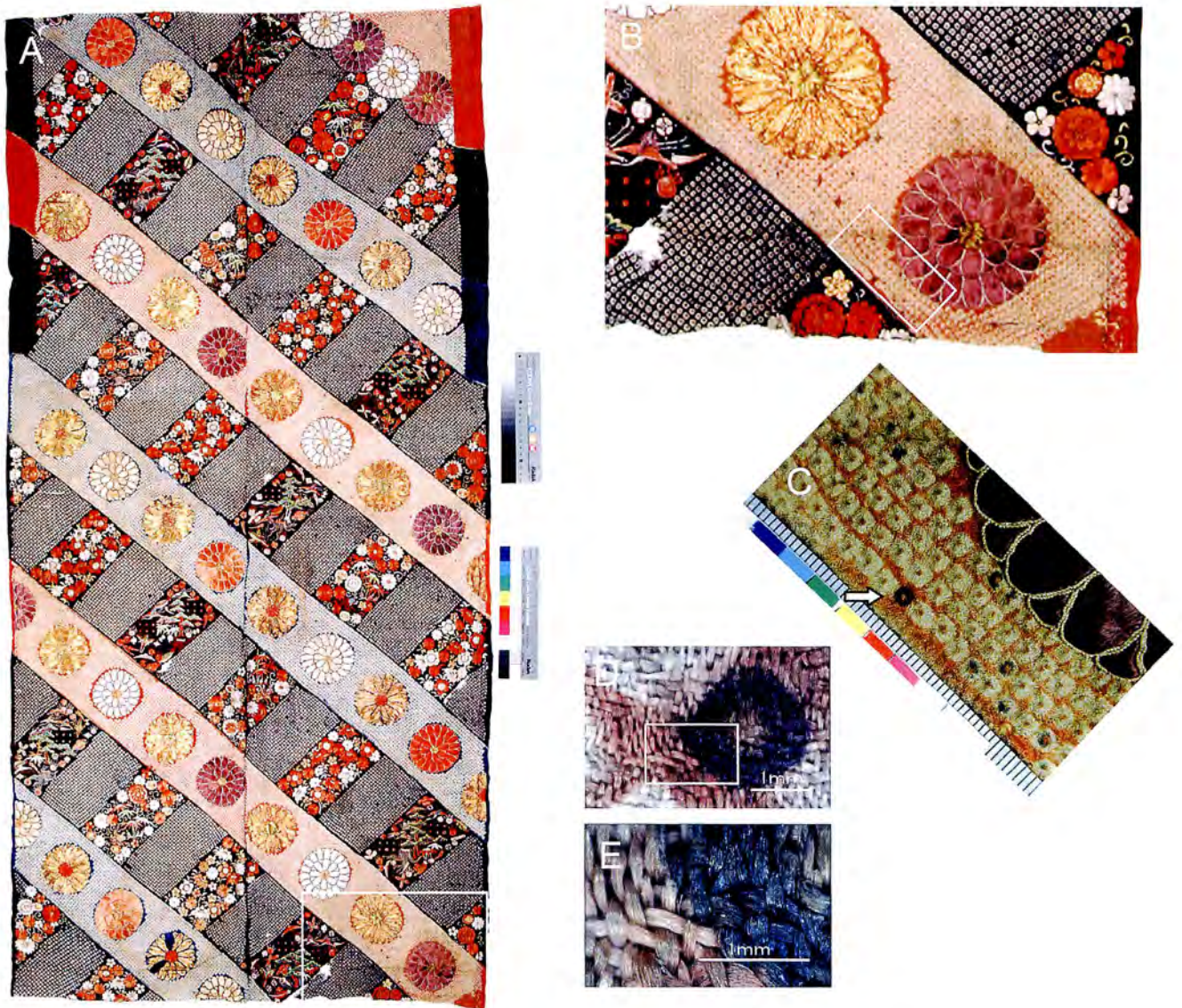


写真1 資料①：匹田縫（裂）菊松竹梅に宝尽くし縫（AN.106 江戸時代前期），A：裂地全体，B：裂地部分，C：赤匹田『直し』部分，D，E：赤匹田『直し』変色部の顕微鏡写真

Photo 1 Sample ①: Fragment with design of tie-dye dots (*hitta shibori*) and embroidered chrysanthemums, pines, bamboo, plums and good luck treasures (AN.106, early Edo era). A: whole fragment, B: part of fragment, C: corrections in the red tie-dye dots, D, E: micrograph of a discolored correction in the red tie-dye dots.

した部分にのみ『直し』がなされたものと考えられる。拡大写真（写真4D）に示したように変色した固体付着物が認められ、他の資料と同様に染色によるものではなく固体の顔料様の物質が塗布され、それが黒色を呈していると考えられる。

匹田の『直し』の部分の状態と現状色は資料により異なっていた。資料①、資料③、資料④では黒色であるが、資料②は茶色である。黒色を呈する三種の資料では繊維上、繊維間いずれにおいても固形の付着物が認められ、着色成分が繊維内部に浸透する染料ではなく、顔料様の固体物質が塗布されていることを示している。この中で

資料①と資料③は表裏とも黒色を示していたが、資料④は裂の表面のみが黒色を呈し、裏面への浸透は認められていない。茶色を示す資料②では、拡大写真（写真2D）が示すように、茶色の成分に加えて比較的大きな粒状の白色成分が認められ、二種の固体成分が存在することを示唆している。

4.2 SEM-EDS による分析

これらの資料の『直し』によると考えられる着色部分からの微量繊維断片を採取し、SEMで付着物が認められる領域のみを拡大して観察した。さらに、EDSを用



写真2 資料②：緋色総疋田御殿衣（AN.89，江戸時代中期），A：衣装全体，B：『直し』部分，C，D：『直し』変色部の顕微鏡写真
 Photo 2 Sample ②：Kosode garment (*Goten-i*) with whole red tie-dye dots (*hitta shibori*) ground (AN.89, middle Edo era), A: whole garment, B: corrections in the garment, C, D: micrographs of a discolored correction of the tie-dye dots.

いて、電子線励起により蛍光 X 線スペクトルを取得し、それに基づき付着した固体成分の元素分析を行なった。各資料ならびに比較に用いた標品のスペクトルを図1に、図2に2 keV から4 keV 領域の拡大スペクトルを示した。また図3から図6は資料①から④のSEMと元素マッピングならびに特定の元素の線分析結果である。

SEM 観察ではいずれの資料においても光学顕微鏡観

察と同様に単繊維上あるいは繊維間に固形の付着物の存在を確認できた。資料①では主に絹の単繊維の間を接着するように付着物が認められ（図3），資料③（図5）および資料④（図6）で単繊維を覆うような状態で付着していた。資料②ではこれらと異なり、図4で示したように単繊維を観察すると付着物が繊維を覆うような形で付着したものと、比較的大きな粒子状を示すものの二



写真3 資料③：黒地四田縫（裂）梅花縫（AN.110-1 江戸時代初期），A：裂地全体，B：『直し』部分，C，D：『直し』変色部の顕微鏡写真
 Photo 3 Sample ③：Fragment in black ground with design of tie-dye dots (*hitta shibori*) and embroidered plums (AN.110-1, early Edo era). A: whole fragment, B: corrections in the fragment, C, D: micrographs of the discolored correction

種類が認められた。

【資料①】

資料①の分析結果を図1Aおよび図2Aに示した。EDX スペクトルには3 keV と3.2 keV 付近に特徴的なピークが観測された。これらのピークは $\text{AgL}\alpha$ ならびに $\text{AgL}\beta$ に帰属することが可能であり，各ピークの相対強度は別途測定した銀箔（図1および図2スペクトルE）の同じ領域におけるEDX スペクトルと完全に一致した。従って，この繊維断片には銀が主要な成分として付着していることが明らかとなった。この資料①の

EDX スペクトルには上記のAgに特有のピークとともに，2.4 keV 付近にもう一つの強いピークが観測された。この領域はPbMあるいは $\text{SK}\alpha$ いずれかによるものである。図7に示したように，この領域でのスペクトルに対して理論ピーク解析を行うと，PbMよりもSKの理論ピークとよく一致し，標品の鉛白（図1および図2スペクトルF）で認められる10.5 keV および12.5 keV 付近のPbL由来のピークが検出されていないことも合わせて，Sが第二の成分として存在することを示した。

AgL，SK，ならびにPbLを用いた元素マッピング分

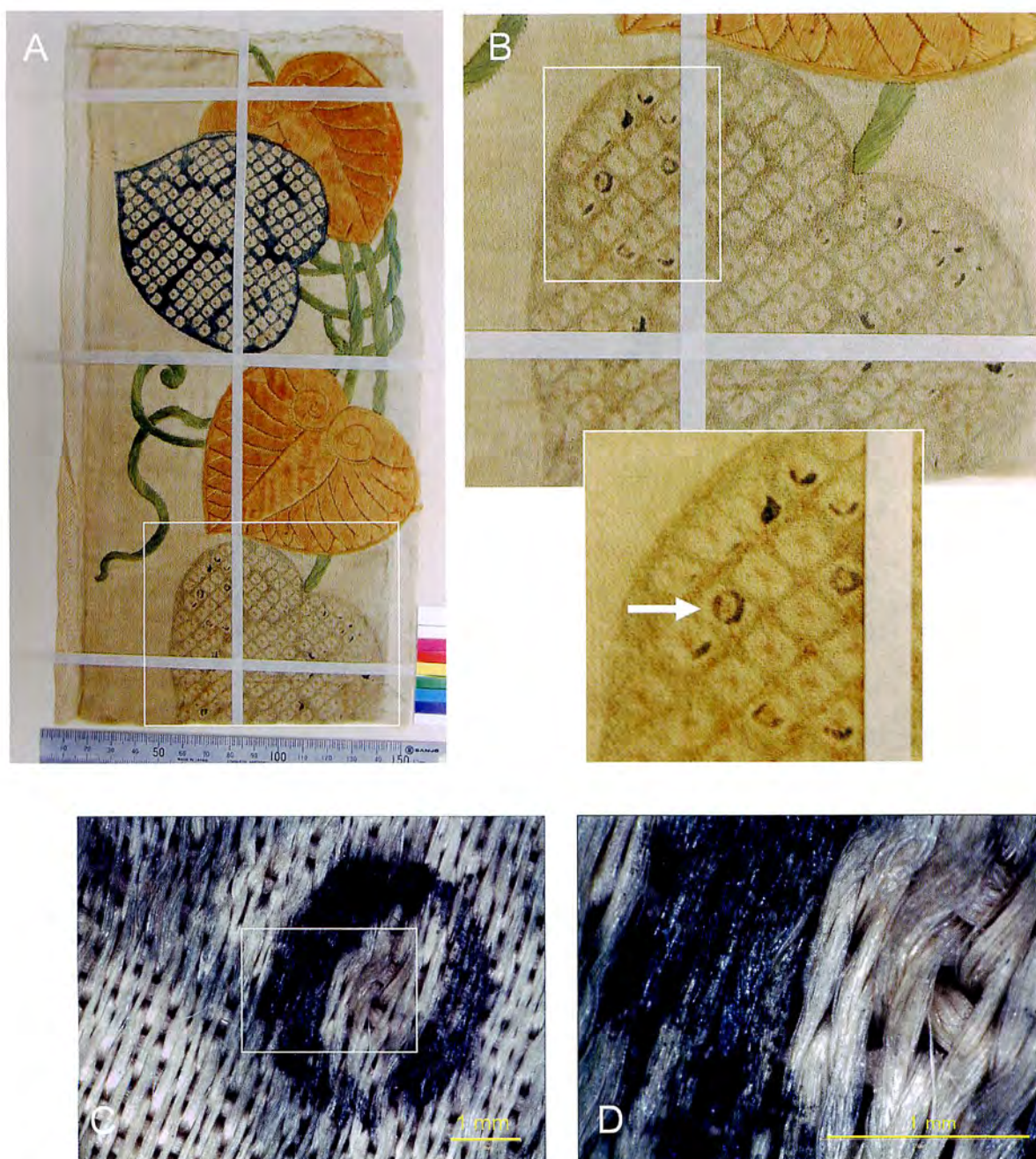


写真4 資料④：白地匹田縫（裂）（K2，江戸時代前期），A：裂地全体，B：『直し』部分，C，D：『直し』変色部の顕微鏡写真
 Photo 4 Sample ④：Fragment in white ground with design of tie-dye dots (*hitta shibori*) (K2, early Edo era). A: whole fragment, B: corrections in the tie-dye dots of the fragment, C, D: micrographs of the discolored correction.

析を行うと図3に示したように、顔料が付着していると想定される画像右上の繊維片において、AgLとSKのシグナルが繊維に添った形でほぼ重複して存在していた。PbLは全領域において全く認められていない。繊維への付着物が認められない画像左下の繊維片ではAg、Sとも全く検出されなかった。この結果はEDS分析により観測されたAgとSが繊維への付着物に由来することを明確に示すものである。SEM画像上のA点からB点への線分析ではマッピング分析と同様A点側の繊維

上にはAg、Sとも検出されないが、B点側の繊維では $10\mu\text{m}$ の絹繊維幅に等しい間隔でAgとSの強度が平行して増減し、単繊維と単繊維の間に顔料成分が主に存在することを示している。光学顕微鏡ならびにSEMによる観察では、固体顔料の形状を特定できていないため銀の使用形態としては銀箔のようなものではなく、 $1\mu\text{m}$ 以下のきわめて微細な銀粒子、おそらく銀泥が用いられているものと考えられる。

このように資料①における修正痕『直し』が施された



写真5 刺繍による匹田目の修正『直し』の一例。菊水仙模様小袖（歴史民俗博物館野村コレクション小袖屏風 H-35-18，江戸時代前期），A：部分，B：『直し』部分，C：『直し』部分拡大

Photo 5 An example of correction of bound dots “Naoshi” by using embroidery. *Kosode* fragment in yellow background style with chrysanthemums and narcissuses in *Nomura Shojiro* Collection (H-35-18) stored in National Museum of Japanese History (early Edo era), A: part of fragment, B: correction part of the fragment, C: expansion of the correction part

絹糸上には銀が存在していることが明らかになった。これまでの『直し』の技法において銀の使用は全く想定されておらず、きわめて興味深い結果である。銀は元来光沢のある灰白色を示すものであり、絹地のもつ光沢のある白色を表現するために、単なる白色顔料ではなく金属光沢を有する銀が使用されているものと考えられる。しかしながら、今回分析した『直し』がなされた繊維は銀本来の光沢を有する灰白色ではなく黒色を呈していた。EDS 分析においては Ag とともに S が検出され、さらにマッピング分析においても Ag と S の存在領域はほ

ぼ重複して観察されるところから Ag と S が一つの化合物として存在しているものと考えられる。金属銀は硫黄あるいは硫化水素との反応により黒色の硫化銀 (Ag_2S) を生成する (Eremin *et al* : 2006)。資料①から検出された Ag ならびに S 成分は共にこの Ag_2S によるものと考えられ、製作当初は灰白色の金属銀が用いられたものの、経年により環境中の硫黄化合物と反応して表面に黒色の銀の硫化物を生成し、黒変したものであろう。

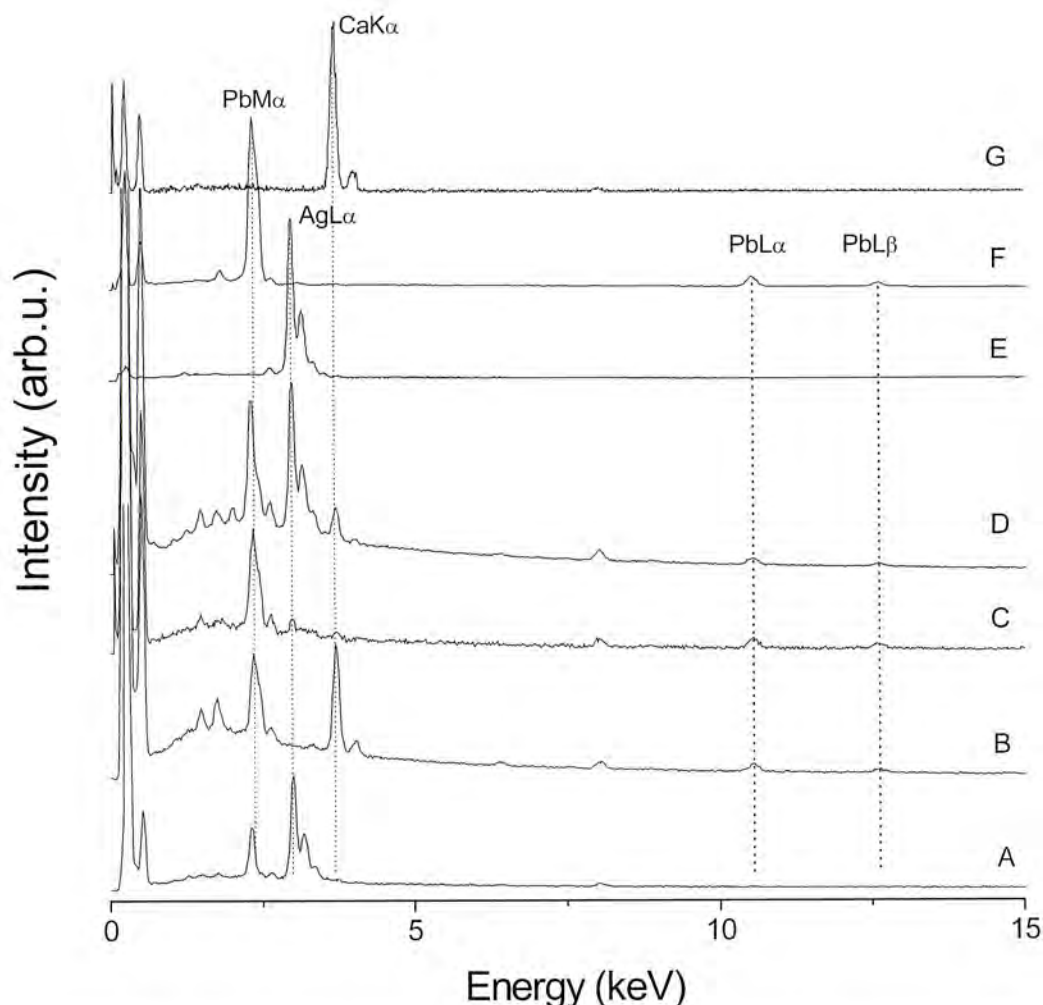


図1 裂地資料からの変色繊維片および標準試料のEDX スペクトル, A: 資料① (AN.106), B: 資料② (AN.89), C: 資料③ (AN.110-1), D: 資料④ (K2), E: 銀箔, F: 鉛白, G: 胡粉

Fig. 1 EDX spectra of discolored fibers taken up from textile fragments and standard materials. A: sample ① (AN.106), B: sample ② (AN.89), C: sample ③ (AN.110-1), D: sample ④ (K2) E: silver leaf, F: lead white, G: shell white.

【資料②】

資料②からの繊維断片のSEM-EDSによる分析結果を図1Bおよび図2Bに示した。EDX スペクトルには資料①と異なりAgに由来する3 keV付近のX線は観測されず、代わりに2.4 keV付近と3.7 keV付近に強いピークが認められた。10.5 keVならびに12.5 keV付近にそれぞれPbL α , PbL β に帰属されるピークが観測され、2.4 keV付近のピークがPbMによるものであることを示した。この3種のピークは別途測定したPb(OH) $_2$ とPbCO $_3$ を成分とする鉛白(図1および図2スペクトルF)のEDXスペクトルと完全に一致するものであり、この資料②における『直し』には、資料①とは異なり鉛が用いられていることが明らかとなった。さらに、3.7 keV付近の強いピークはCaK α に帰属され、図1および図2スペクトルGに示したCaCO $_3$ を成分とす

る白色顔料である胡粉のものと一致した。従って、この資料では鉛とカルシウムの二種の金属が存在した。図8に示したように、資料②からの2.4 keV付近の実測スペクトルはPbM単独による理論ピークとはわずかなずれが見られたが、PbMと同領域でのピークを有するSKの存在を考慮することにより、ピークのフィッティングが向上した。10.5および12.5 keV付近に観測されるPbL α , PbL β に由来するピークと合わせて、PbとCaとSが現状における『直し』の成分として存在することが明らかとなった。また、資料①において観測されたAgLは全く認められず、本試料には銀が存在しないことは明らかであった。

資料②に対してSK+PbM, CaKならびにPbLを用いた元素マッピング分析を行った(図4)。顔料が付着していると想定される繊維上に、PbL, CaKと

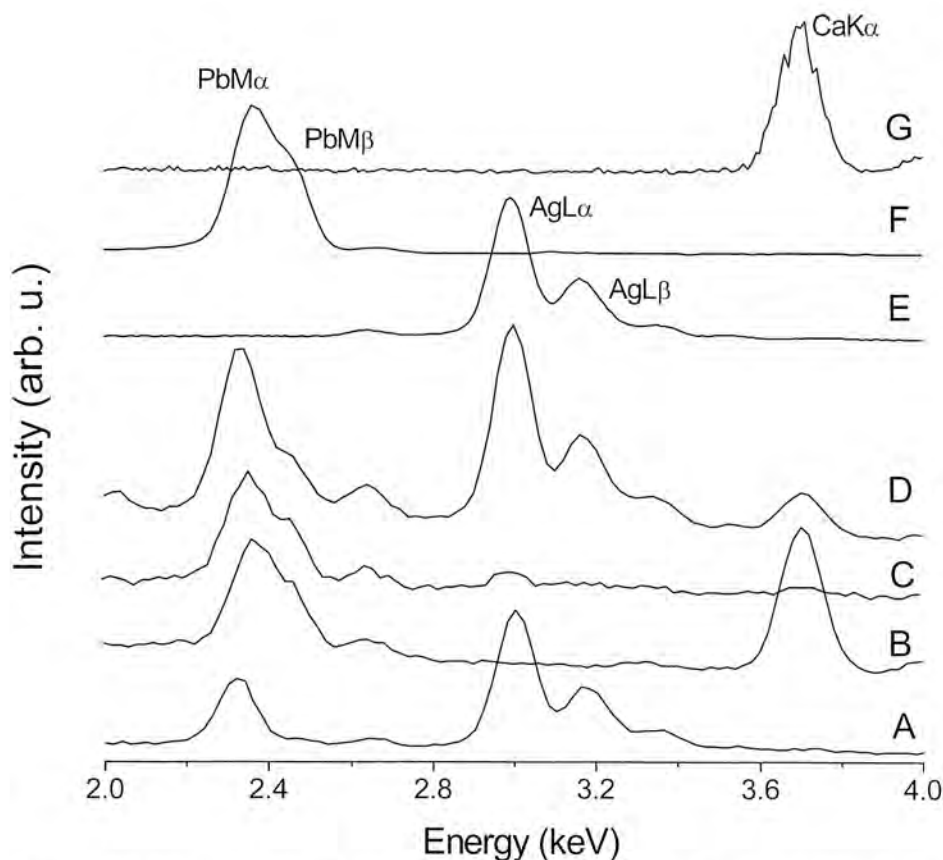


図2 裂地資料からの変色繊維片および標準試料のEDXスペクトル(2-4 keVを拡大), A: 資料① (AN.106), B: 資料② (AN.89), C: 資料③ (AN.110-1), D: 資料④ (K2) E: 銀箔, F: 鉛白, G: 胡粉

Fig. 2 EDX spectra of discolored fibers taken up from textile fragments and standard materials (2-4 keV region), A: sample ① (AN.106), B: sample ② (AN.89), C: sample ③ (AN.110-1), D: sample ④ (K2) E: silver leaf, F: lead white, G: shell white.

SK+PbMのシグナルが観測された。この結果はEDS分析により観測されたPb, CaとSが繊維への付着物に由来することを明確に示すものである。SEM画像上のA点からB点への線分析ではマッピング分析と同様にPb, Ca双方が繊維上に認められたが, Agは認められなかった。PbはA点側から12 μm 付近に最大強度を示したが, CaはA点側から13 μm 付近で強度が最大となり, PbとCaの両者が分離して存在していた。写真2に示した光学顕微鏡観察で褐色の成分と白色成分の二種が認められているが, 線分析による結果はPb成分とCa成分が一つの化学物質としてではなく物理的に二種類の化学物質が混合した状態で付着していることを示している。鉛を含む白色顔料として $\text{Pb}(\text{OH})_2$ と PbCO_3 を成分とする鉛白, カルシウムを含む白色顔料としては CaCO_3 を成分とする胡粉であるものと想定される。

本資料②における『直し』は, 現状茶褐色を呈している。 Pb^{2+} は H_2S のような硫黄化合物と反応して, 黒色

の PbS を生成する。また, 酸素酸化された PbO_2 も褐色ないし黒色を呈する。本試料のEDS分析においてはPb, Caに加えてSの存在がスペクトル解析により認められることから, 表面は銀と同じように鉛を含む白色顔料が経年により環境中の硫黄化合物と反応して鉛の硫化物を生成して変色しているものが存在するものと考えられる。このような環境中の硫黄成分による鉛白の変色も銀と同様よく見られるものである(沢田:1999, Smith *et al*:2002, Eremin *et al*:2006)。

【資料③】

資料③からの繊維断片のSEM-EDSによる分析結果を図1Cおよび図2Cに示した。本試料においても前述の資料②と同様に2.4 keV付近にピークが認められた。このピークは別途測定した鉛白(図1および図2スペクトルF)において観測されるものと類似であり, さらに10.5 keVならびに12.5 keV付近における $\text{PbL}\alpha$ および $\text{PbL}\beta$ のピークも認められるところから, Pbが主要な成分として存在していることを示した。しかしながら,

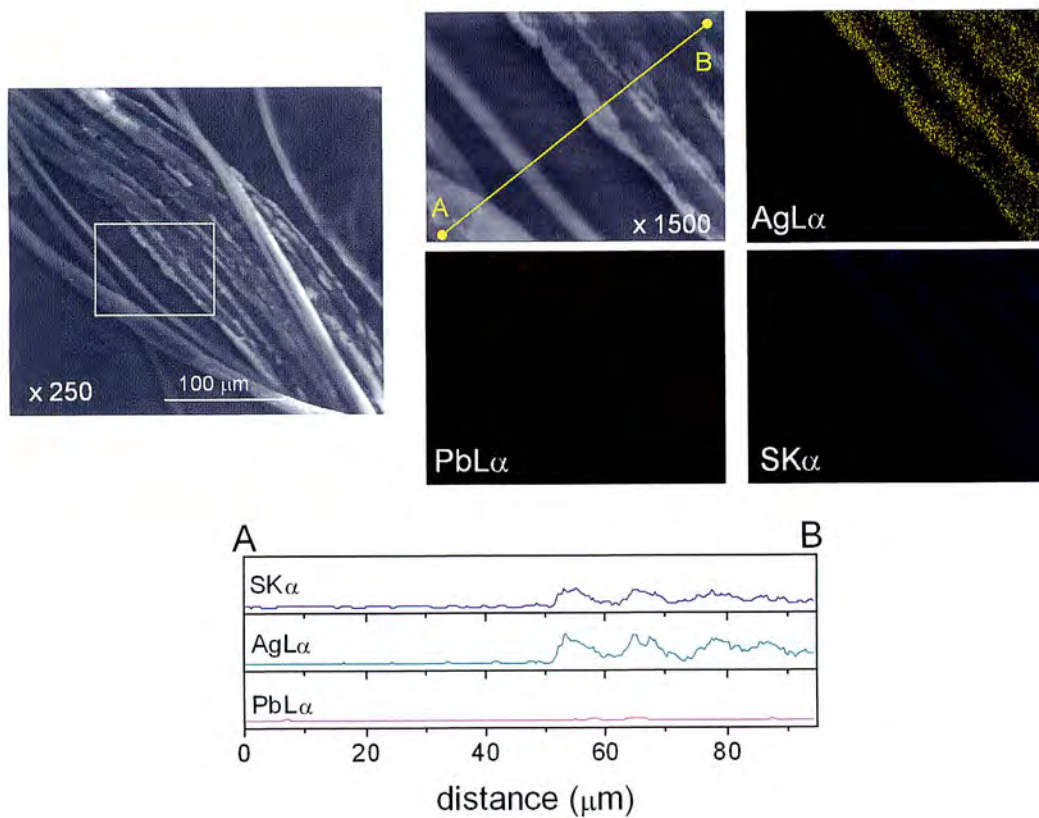


図3 資料① (AN.106) からの変色繊維断片のSEM, 元素マッピングおよび線分析
Fig. 3 SEM, elemental mappings, and line analyses of discolored fibers in sample ① (AN.106).

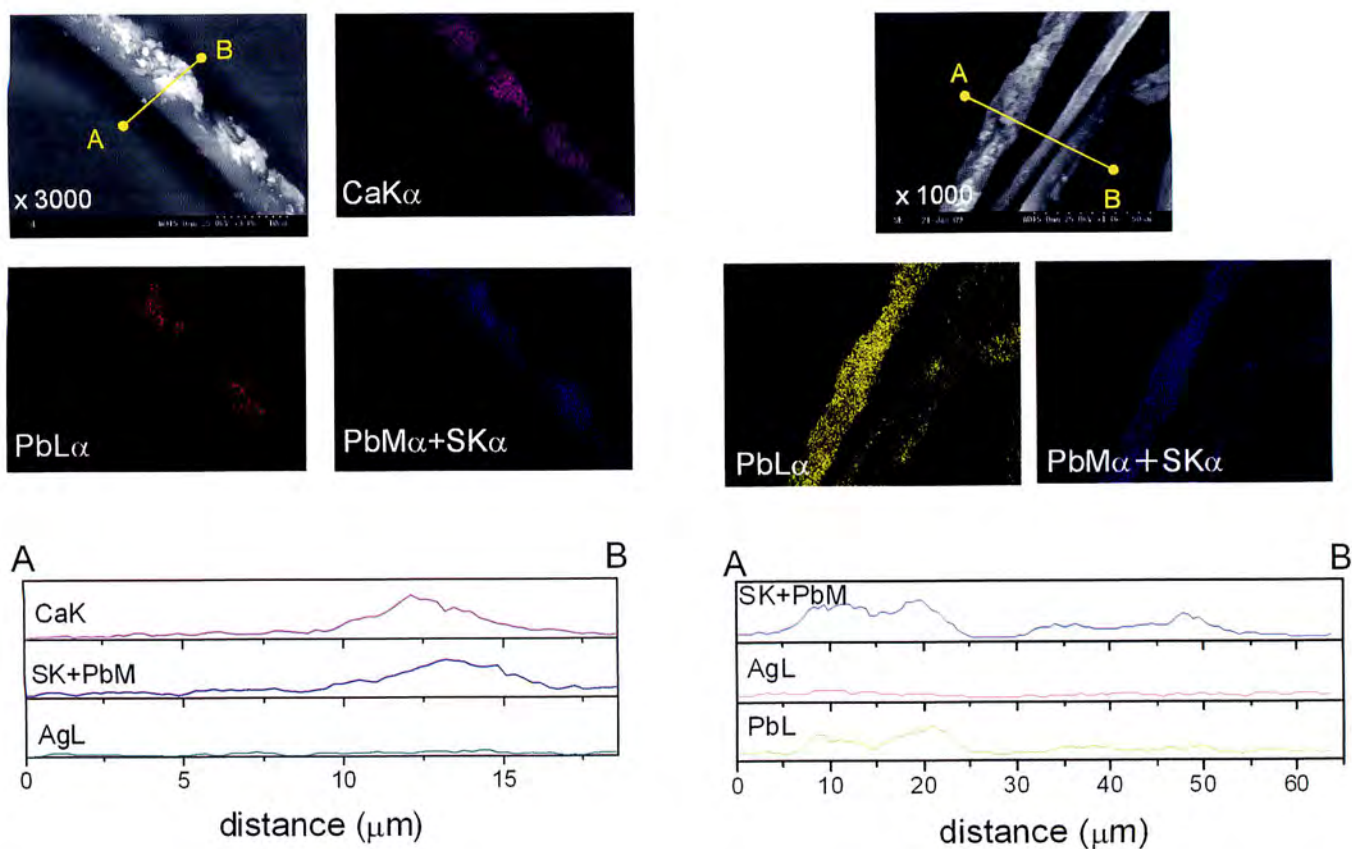


図4 資料② (AN.89) からの変色繊維断片のSEM, 元素マッピングおよび線分析

Fig. 4 SEM, elemental mappings and line analyses of discolored fibers in sample ② (AN.89).

図5 資料③ (AN.110-1) からの変色繊維断片のSEM, 元素マッピングおよび線分析

Fig. 5 SEM, elemental mappings, and line analyses of discolored fibers in sample ③ (AN.110-1)

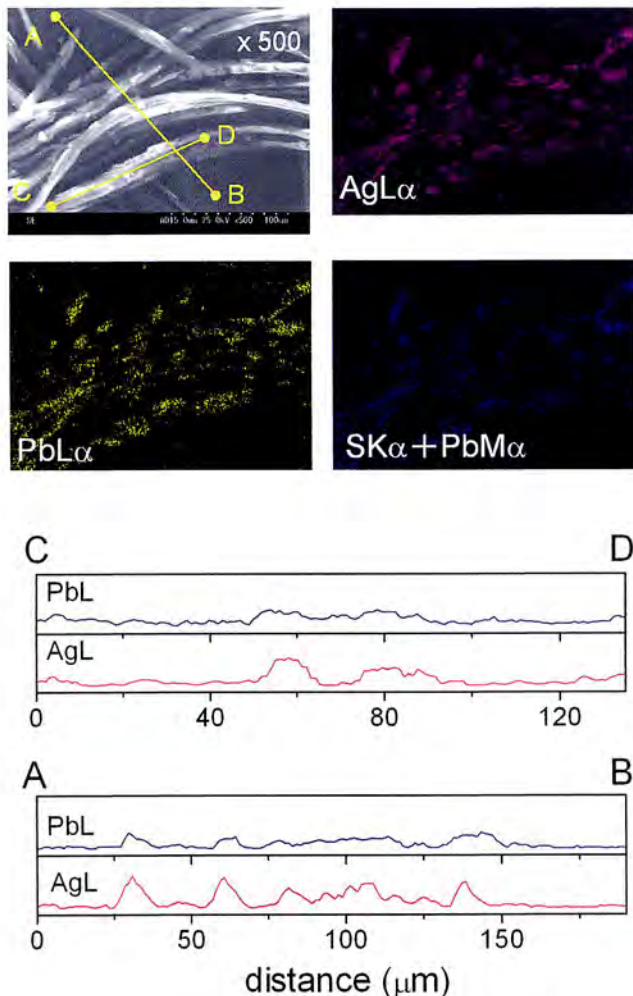


図6 資料④ (K2) の変色繊維断片のSEM, 元素マッピングおよび線分析

Fig. 6 SEM, elemental mappings, and line analyses of discolored fibers in sample ④ (K2)

この2.4 keV 付近のピークは、図9に示したようにPbMあるいはSK単独のシミュレーションピークとは完全には一致しなかったが、PbMとSKの両者を考慮することにより良い一致が得られた。SK+PbMならびにPbLのシグナルを用いた元素マッピング分析(図5)を行うと主に画像左の単繊維において、Pb成分の存在を示し、線分析においても繊維上へのPb成分が付着していることを示した。SEM観察においても顔料成分の形状を特定できず、資料① (AN.106)における銀と同様に顔料が1 μm以下のきわめて微細な粒子であることを示している。

前述の資料②と同様に鉛を含む白色顔料は保存環境中の硫黄化合物と反応して、黒色の鉛の硫化物に変化する。本試料においてもPbに加えてSの存在が認められるところから、同様に表面に鉛の硫化物を形成して現状での

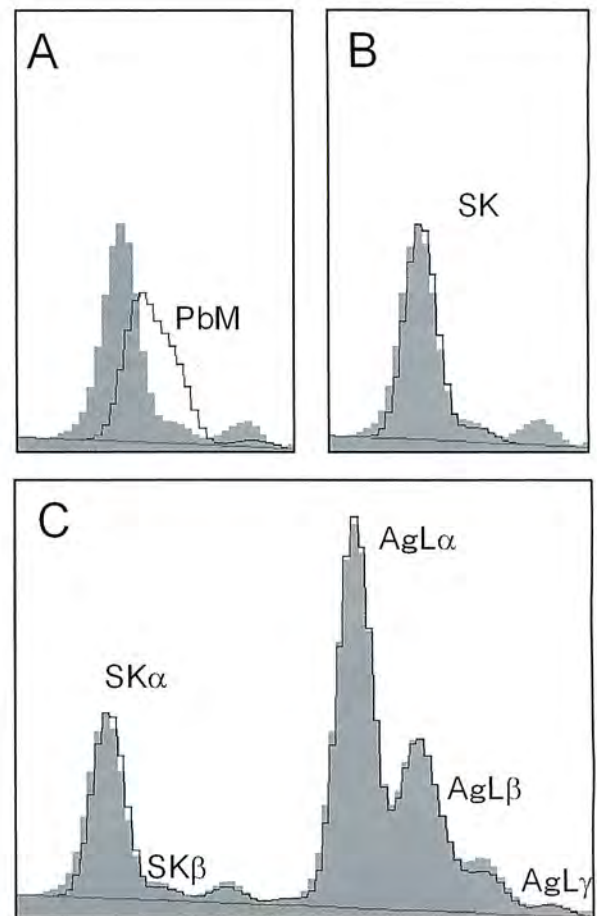


図7 資料① (AN.106) のEDXスペクトルの理論ピーク分析, 灰色: 実測スペクトル, 黒線: 各元素の特性X線による理論スペクトル, A: PbM, B: SK, C: PbM+SK+AgL

Fig. 7 Theoretical peak deconvolution of EDX spectra of sample ① (AN.106), gray: experimental, black line: theoretical lines of characteristic X-ray emission of, A: PbM, B: SK, C: PbM+SK+AgL

黒色を呈しているものと考えられる。このように、本資料③においても資料②と同様に鉛白に代表される鉛を含む白色顔料が『直し』に用いられ、それが経年により鉛の硫化物に変化することにより黒変しているものと考えられる。しかしながら、資料②の場合とは異なり、CaKによる3.7keV 付近のピークは観測されず、本試料においてはCa成分を含む顔料が用いられていない。岡田は鉛とカルシウムが認められた資料に対して、鉛白が用いられたと記述しているが(岡田:2005), 本資料③による結果は鉛白にCa成分が常に共存するわけではないことを示し、製作過程あるいは制作年代等により鉛白による『直し』でも異なる技法が用いられている可能性を示すものである。今後このような観点からの調査が必要である。

さらに、資料③において現状において認められる『直

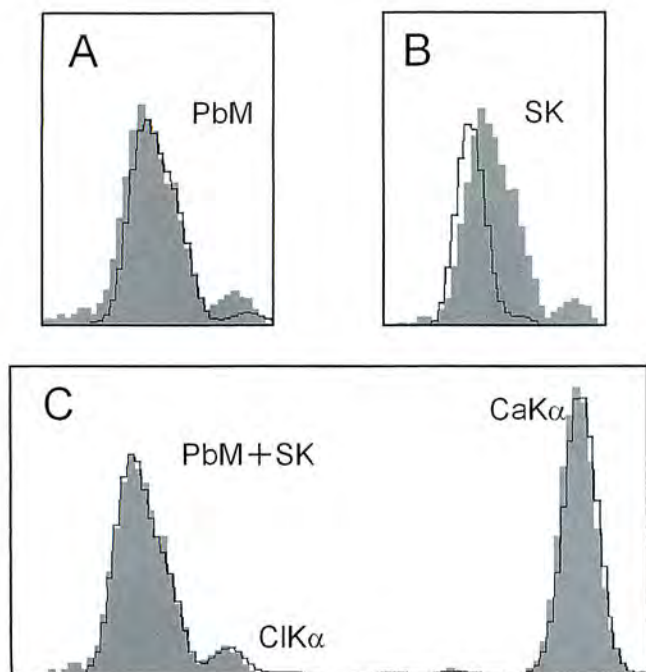


図8 資料② (AN.89) の EDX スペクトルの理論ピーク分析、灰色：実測スペクトル、黒線：各元素の特性 X 線による理論スペクトル、A: PbM, B: SK, C: PbM+SK+ClK+CaK

Fig. 8 Theoretical peak deconvolution of EDX spectra of sample ② (AN.89), gray: experimental, black line: theoretical lines of characteristic X-ray emission of, A: PbM, B: SK, C: PbM+SK+ClK+CaK

し』は資料①と同様に黒色に変色しているが、用いられている顔料が異なるものであることが分かった。この結果は、『直し』において用いられている顔料の特定が単純な目視による色の変化のみでは困難であり、金属成分の化学的な同定が必須であることを示している。

【資料④】

資料④の SEM-EDS による分析結果を図 1 D および図 2 D に示した。EDX スペクトルにはこれまでと同様 2.4 keV 付近のピークが認められ、更に、PbL α , PbL β に帰属される 10.5 ならびに 12.5 keV 付近に二つのピークが認められるところから Pb が存在することを示した。すなわち白色顔料として鉛を含む白色顔料が『直し』の顔料として使用されていることを示すものである。この試料では、3 keV 付近にもう一つの強いピークが観測された。このピークは資料①において認められた Ag の L α に相当するものであり、さらに 3.2 keV 付近に AgL β に帰属されるピークも合わせて認められ、それらのピークの相対強度は別途測定した銀箔（図 1 スペクトル E）とおおむね一致した。この結果は Pb に加えて

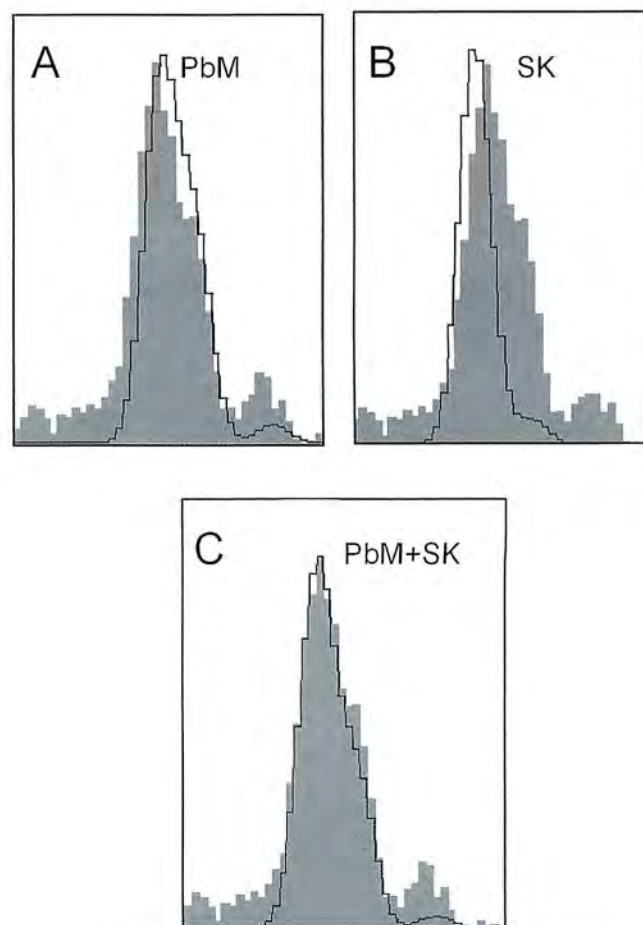


図9 資料③ (AN.110-1) の EDX スペクトルの理論ピーク分析、灰色：実測スペクトル、黒線：各元素の特性 X 線による理論スペクトル、A: PbM, B: SK, C: PbM+SK

Fig. 9 Theoretical peak deconvolution of EDX spectra of sample ③ (AN.110-1), gray: experimental, black line: theoretical lines of characteristic X-ray emission of, A: PbM, B: SK, C: PbM+SK

Ag の二成分が主要金属成分として存在していることを示すものである。2.4 keV 付近のピークを詳細に検討すると、図 10 に示したように、PbM あるいは SK のみでのシミュレーションではよい一致が認められなかったが、Pb と S 両者を考慮することで良好な一致が得られ、Pb に加えて S が成分として存在することを示した。また、鉛を含む白色顔料が用いられているが 3.7keV 付近の Ca 成分の量は極めて少なく、資料②のような両者が用いられているものではなかった。

AgL, SK+PbM, ならびに PbL のシグナルを用いた元素マッピング分析を行うと、図 6 に示したように顔料が付着していると想定される部分は繊維上に点在し、AgL と PbL の存在領域とほぼ一致していた。線分析においても Pb と Ag のピークはおおむね一致したが、詳

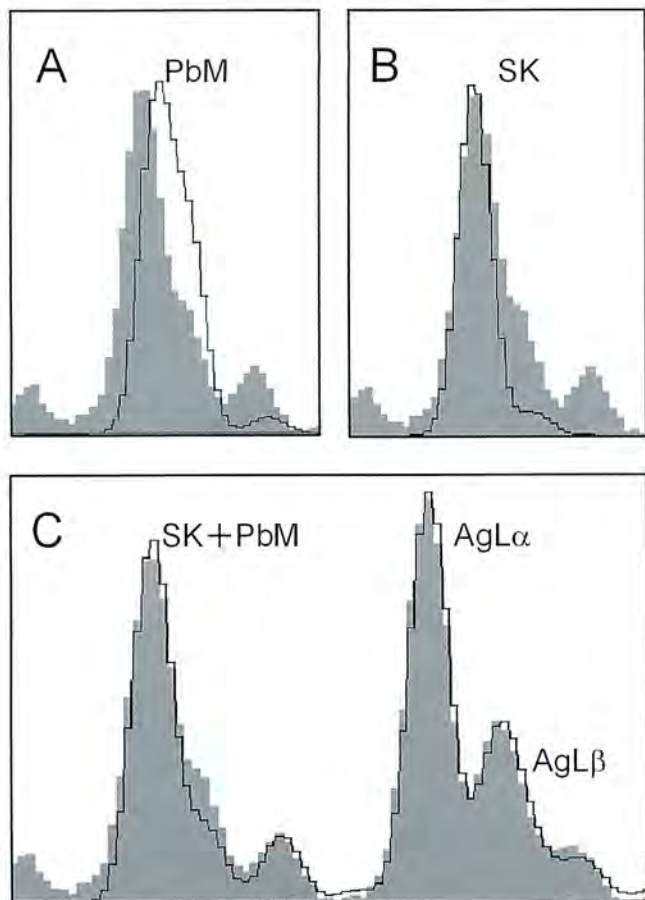


図10 資料④ (K2) のEDX スペクトルの理論ピーク分析, 灰色: 実測スペクトル, 黒線: 各元素の特性 X 線による理論スペクトル, A: PbM, B: SK, C: PbM+SK+AgL

Fig. 10 Theoretical peak deconvolution of EDX spectra of sample ④ (K2), gray: experimental, black line: theoretical lines of characteristic X-ray emission of, A: PbM, B: SK, C: PbM+SK+AgL

細に見ると AB 間の線分析において, B 側の Pb と Ag のピークに一致が見られない箇所があった。二つの成分が重複して点在するところから, 別途に塗布されたものではないものの, 微粒子状の鉛白と銀泥の分散・凝集状態の違いを反映したものであると考えられる。

光学顕微鏡ならびに SEM による観察では, 塗布されている固体顔料が極めて微細な粒子として存在しているため, その形状を特定できていない。資料①, 資料③と同様に $1\ \mu\text{m}$ 以下のきわめて微細な粒子が用いられているものと想定される。

本試料においても Pb ならびに Ag に加えて S が存在するものと考えられる。また, 直しの目的から考えて本来は白色であるべきであるが, この試料においても黒変していた。これは, これまでの試料と同様に, 経年により環境中の硫黄成分と Pb および Ag が反応し, 鉛の硫

化物および銀の硫化物が表面に生成した結果であると考えられる。

5. まとめ

これまで, 匹田絞りの『直し』については, その黒変より白色顔料の鉛白の使用が示唆されてきた (岡田: 2005)。今回の研究により, 金属成分として Ag, Pb ならびに Ca が認められ, これらを成分とする白色顔料が『直し』に対して用いられていたことが明らかとなった。さらに, 金属成分が単独で用いられた資料①と資料③の 2 例に加えて, 複数が共存する資料②, 資料④が見出された。匹田絞りの『直し』に使用する顔料に対して, 単なる白色顔料を用いて色を塗るだけでなく, 金属光沢や複数顔料で光沢や質感を表現して, 修正痕を目立たなくするような工夫がなされているものと考えられる。また, 全試料で認められた S 成分は顔料の硫化によって生成した硫化物によるものであり, おそらく経年により環境から取り込まれたものであると考えられる (沢田: 1999, Smith *et al*: 2002, Eremin *et al*: 2006)。変着色はこの硫化が原因であり, この変色により『直し』がなされていることが現時点では明確に認めることができる。

匹田の『直し』にはここで示したような顔料を塗布する修正のほかに, 白色糸を用いる刺繍によるものがある。刺繍を施すには顔料の塗布に比べ多大な手間と時間を要するため, その実例は少ないが, 後水尾天皇第三皇女昭子内親王所用との墨書が裏裂地に残る「菊水仙模様小袖」(国立歴史民俗博物館所蔵「野村コレクション・小袖屏風」H-35-18)に, 刺繍による修正痕が認められる (写真 5)。今回測定した本学の資料①裂は昭子内親王の母親である後水尾天皇中宮東福門院所用との伝承がある「斜格子菊吉祥文模様腰巻」(国立歴史民俗博物館所蔵「野村コレクション・小袖屏風」H-35-16)と同裂であり, この昭子内親王所用小袖裂と同時代のものである。同時代で同等と想定される二つの染織品において, 『直し』の技法に銀を使用する技法と刺繍を用いる技法の異なる二つの手法用いられていることは注目されることである。匹田絞りを多用する江戸初期の小袖では多くの黒変した『直し』が認められ, 所用者の階層によってその技法の違いがあるとされている (山川: 2009)。今回の分

析結果は東福門院を中心とする江戸時代の小袖の作例の
特徴として刺繍による『直し』のほかに銀での『直し』
をも含めて考える必要があることを示し、服飾史的に
極めて重要な結果であろう。

謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金基盤
研究 (C) 19611003、文部科学省科学研究費補助金特定
領域研究 20032010 により行った。

引用文献

- 安藤宏子 1993「日本の絞り」『日本の染色』11 京都書院 京都
- 岡田宣世 2005「修復から見た寛文小袖」『国華』1314 pp.31-36
- 河上繁樹 2008「復元の可能性と問題点」『江戸時代の小袖に関する復元的研究研究成果報告書』pp.19-20
関西学院大学
- 河上繁樹 2009『復元江戸時代の着物』p.41 関西学院大学
- 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』52 pp.22-36
- 佐々木良子 2008『「裂地を辿る」展』(図録) 佐々木良子編 p.79 京都工芸繊維大学美術工芸資料館
- 佐々木良子 2008「科学の眼で文化財染織品を見てみると・・・」『繊維学会誌』64 pp.37-46
- 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(2) —インドムガー
ル時代絨毯の赤色染料の分析—」『考古学と自然科学』59 pp.97-109
- 佐々木良子・藤井健三・佐々木健 2010 印刷中「匹田縫裂一菊松竹梅に宝尽くし縫(京都工芸繊維大学所
蔵 AN.106) について」『文化財保存修復学会誌』
- 沢田正昭 1999「顔料の調査研究法」『日本の美術 9 美術を科学する』p.72 田中琢 編 至文堂 東京
- 奈良文化財研究所編 2005『絹文化財の世界—伝統文化・技術と保存科学—』角川学芸出版 東京
- 野村正次郎 1938「地黒綸子鹿の子縫取模様御腰巻」『時代小袖雛型屏風』1 p.16 芸艸堂 京都
- 山川 暁 2009「つなぎとめられた縁—円照寺蔵 葡萄棚文様小袖地打敷からみる世界」『尼門跡寺院の世
界—皇女たちの信仰と御所文化』pp.314-326 産経新聞社 東京
- 山辺知行 1966「染」『日本の美術』7 pp.75-79 至文堂 東京
- Eremin, K., Stenger J., Green, M. L., 2006 Raman spectroscopy of Japanese artists' materials: *The
Tale of Genji* by Tosa Mitsunobu, *J. Raman Spectrosc.*, 37, pp.1119-1124.
- Koestler, R. J., Dheryll R., Indictor, N., 1985 Identification of dyeing mordants and related sub-
stances on textiles fibers: a preliminary study using energy dispersible X-ray spectrometry:
Studies in Conservation, 30, pp.58-62
- Muller, M., Murphy, B., Burghammer, M., Snigireva, I., Riekkel, C., Gunneweg, J., Pantos, E., 2006
Identification of single archaeological textile fibres from the cave of letters using synchrotron
radiation microbeam diffraction and microfluorescence: *Applied Physics A*, 83, pp.183-188
- Sato, M., Sasaki, Y., 2003 Blue and purple dyestuffs used for ancient textiles, *Dyes in History and
Archeology*, 19, pp.100-105
- Smith, G. D., Derbyshire, A., Clark, R. J. H., 2002: In situ spectroscopic detection of lead sulphide on

a blackened manuscript illumination by Raman microscopy, *Studies in Conservation*, 47, pp.250-256.

(2009 年 8 月 29 日受付, 2010 年 4 月 5 日受理)

Inorganic Materials in Ancient Textiles (1): SEM-EDS Analysis of Inorganic Pigments used for Corrections of Tie-dye Dots

Yoshiko SASAKI¹⁾, Ryohei FUKAE²⁾ and Ken SASAKI³⁾

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

²⁾ School of Human Science and Environment, University of Hyogo, Shinzaike-honcho, Himeji, Hyogo 670-0092, Japan

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

The discolored points in the tie-dyed dots (*hitt-sibori*) has been thought to be steins of corrections (*Naosi*) by white pigments which were applied to the dye soaking sites caused by insufficient tying. The SEM-EDS analyses about the pigments used for these corrections were performed for the four textile fragments stored in Kyoto Institute of Technology. The corrections of tie-dyed dots were discolored from original white into brown for AN.89, and black for AN.106, AN.110-1 and K2. SEM-EDS analyses for micro-fiber fragments taken up from these textiles revealed characteristic X-ray emissions including silver L, lead L and M, calcium K, and sulfur K lines. The elements detected in each textile were; silver for AN.106, silver, lead and calcium for AN.89, lead for AN.110-1, and lead and silver for K2. Sulfur was also observed for all fragments which were evidences for the formation of black Ag_2S or PbS by the reaction of metallic silver or lead(II) with any sulfur materials in circumstance during aging. Thus, silver paste, lead white, and shell white were found to be used for white or shining gray pigments for correction of tie-dye dots. Silver as pigment are first examples and unexpected material for the tie-dye corrections of textiles in early Edo era, so this would be a very important result in the viewpoint of Japanese history for costumes and fashion in 17th century.