

染織物に使われる天然染料研究への PIXE 分析法の応用

山内祥聖¹、石井慶造¹、山崎浩道²、松山成男¹、寺川貴樹¹、菊池洋平¹、三浦勇一¹、
菅井裕之¹、平石信吾¹、唐橋昌宏¹、能澤雄一郎¹、平井郁子³、世良耕一郎⁴

¹東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻
980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01-2

²東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター
980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

³大妻女子大学短期大学部家政科
102-8357 東京都千代田区三番町 12

⁴岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

1 研究の背景

現存する考古学的な染織物について、いつの時代、何を用いて、どのように染めていたかなどの詳細まで分かっているものは多くない。考古学的試料中の微量元素の存在量の情報を得ることは、その試料が存在した当時の情報を知ることができるということである。そしてそれは、ときには文献の内容を裏付けるものとなり、あるいは、文献にも記されていないことを指し示す貴重な情報源となることが考えられる。したがって、文字文化を持たない時代においては当時を知る唯一の手がかりとなる可能性がある。

2 目的

日本で初めて作られた緞通は鍋島(佐賀)藩の「鍋島緞通」というもので、素材は綿である。当時、綿は日本国内では家内工業的に栽培されて使用されていたが、鍋島藩は有明海の干拓あとに綿を栽培していたという記録があり、それを鍋島緞通に使用していたと言われている。現存するのは江戸末期から大正までに作られたとされるものである。この鍋島緞通を年代毎に系統的に調べることで、天然染料から化学染料への移り変わりや天然染料の原料など歴史的重要な背景を知る手がかりをつかむことができると考えられる。媒染剤には椿の灰に含まれる Al 成分を利用していたようである。他にも Fe や Mn、Cu を含む媒染剤を用いていたという記録が残っており、発色にはこれらの金属元素が大きく関与していると考えられる。この分析データを元に天然染料の種類判別が可能になれば、あらゆる天然染料で染められた染織物に 응용が可能になり、どのような染料で染められたものかを科学的に検討できる。

そこで、この研究では綿を染色した際の元素の濃度の変化を調べ、それを実試料に応用する。

3 実験方法

3.1 染色実験

実験の予備調査として、現代に伝わっている方法で染めたものについて実験を行った。これは染める前の繊維と染めたあとの繊維で、含まれる元素の濃度がどのように変化するかを知るために行った。試料は

- 原糸
- 藍染(濃・中・淡)
- 藍染(濃・淡)・楊梅(椿灰汁)重染め
- 楊梅(椿灰汁・おはぐろ)
- 丹穀(椿灰汁・おはぐろ)
- 椿灰汁
- おはぐろ

の 12 点である。椿灰汁、おはぐろは染色の際に用いた媒染剤である。この 12 点のサンプルは内部標準として In を添加し硝酸により灰化し、岩手医科大学 NMCC で実験を行った。

3.2 鍋島緞通への応用

今回の実験では佐賀県立博物館・美術館所蔵の江戸時代から大正時代に作られたとされる 12 点の鍋島緞通について行った。鍋島緞通には綿繊維が用いられ、それをさまざまな染料で染めて使用してある。これらの鍋島緞通から染められた部分とそうでない部分について微量のサンプルを得ることができたので、東北大学の実験施設 FNL で大気 PIXE での分析を行った。

試料調製は特に行わず、試料をサンプルホルダーにとめ、ビームを照射した。

4 結果

4.1 染色実験について

図 1 は藍染した綿の分析結果である。色が濃くなるにつれて藍染の染色回数が増えている。大半の元素について大きな変動は見られないが、K や Ti、Cr は染色回数が多くなるほど濃度が上がっていることが読み取れる。一方で、Cu や Zn は染色回数が多くなるほど濃度が下がっている。このことから、染色することにより、Cu や Zn は綿繊維から脱離し、K や Ti、Cr が吸着していると考えられる。藍染の際には媒染剤を用いていないので、吸着した元素は染料によるものだと考えることができる。

図 2 は椿灰汁を媒染剤として、楊梅で染めた綿の分析結果である。藍染とは異なり、多くの元素で変動が見られる。顕著なところでは、Al や K、Ca、Mn で増加が、Ti や Cr は減少が見られる。これは楊梅で染める際には媒染剤として、椿灰汁を用いていることから、これらの増減には媒染剤と染料が関係していると考えられることができる。

図 3 はおはぐろを媒染剤として、楊梅で染めた綿の分析結果である。棒グラフの色は実際に染めた綿の色に対応しているが、このことから同じ染料を使って染めても、媒染剤が違うことによって染まる色が大きく異なることが分かる。このグラフからは Fe が大きく増加し、Zn が減少していることが分かる。

次に媒染剤である椿灰汁とおはぐろの実験結果を示す。椿灰汁は椿の葉を焼却して得た灰に水を加えて攪拌させたものの上澄みである。おはぐろは鉄の古釘を米酢と水を混ぜて加熱し、こした液である。

図 4 から椿灰汁では K が突出し、金属元素はあまり含まれていないことが分かった。古来から椿の灰には多くの Al が含まれ、それを媒染剤として利用していたとあり、実際にこの分析結果からも Al が多く含まれていることが確認できた。

図 5 からおはぐろはその製法からも予想できるようにやはり Fe が多く含まれていることが分かる。

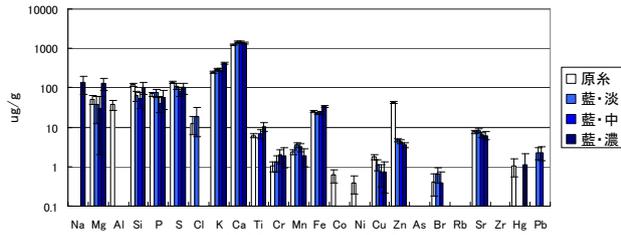


図 1. 藍染の元素濃度

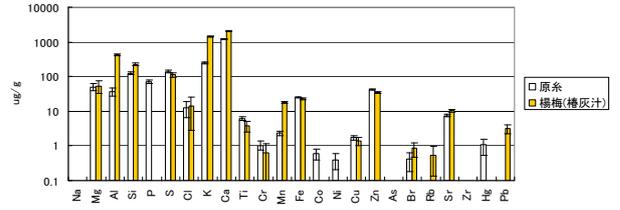


図 2. 楊梅(樁灰汁)の元素濃度

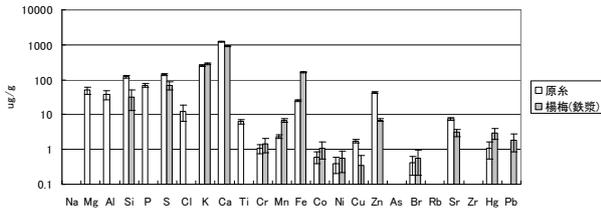


図 3. 楊梅(おはぐろ)の元素濃度

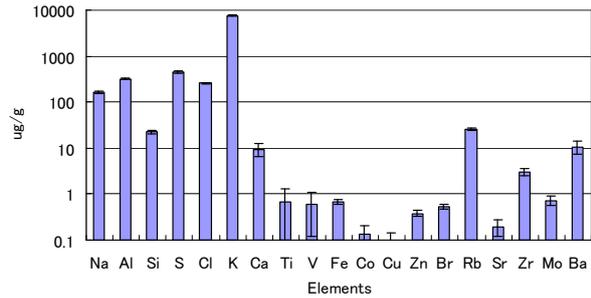


図 4. 樁灰汁の元素濃度

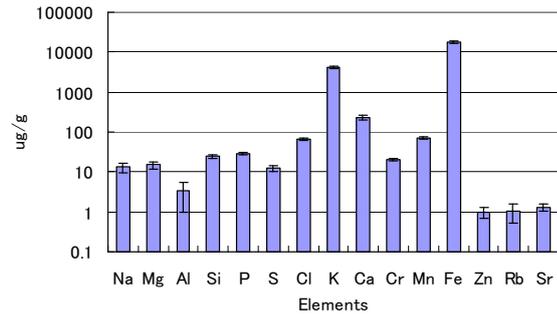


図 5. おはぐろの元素濃度

4.2 鍋島緞通への応用

図 6 に鍋島緞通の分析結果の一例とその元となった鍋島緞通のサンプルを得た場所を示す。①～⑦は染色された綿が用いられており、⑧は染色されていない綿が用いられている。

緞通からは K、Ca や Ti、Fe、Zn などの金属元素を見ることができた。また、Br が多く見られた。

図 7 から Br は色には関係していないということが分かる。数十年前まで鍋島緞通を保管する際の燻蒸剤として臭化メチルを使用していたことが分かり、そのため普通の繊維よりも Br が検出されていると考えられる。

①から⑦は染色されており、⑧は染色されていないことから、それらを比較することにより、綿以外、つまり媒染剤や染料に関する情報が得られると考えた。そこで、⑧の繊維に含まれる元素の濃度が 1 になるように元素ごとに規格化したものが図 8 である。

図 8 から、Fe や Cu において非染色部である⑧より多く含まれていることが分かる。Fe が非常に多いことからオレンジ色に染める際にはおはぐろを媒染剤として使っていたのではないかと考えることができる。

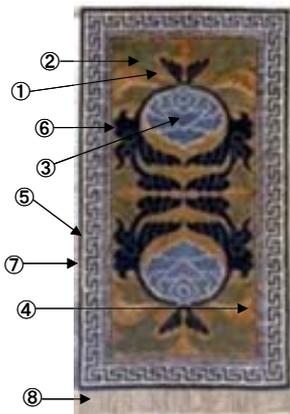


図 6. 鍋島緞通のサンプリングポイント

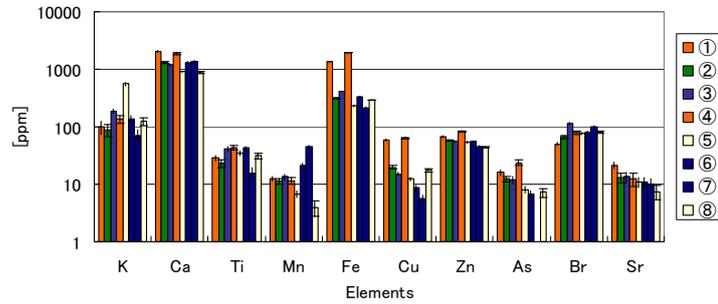


図 7. 対応する元素濃度

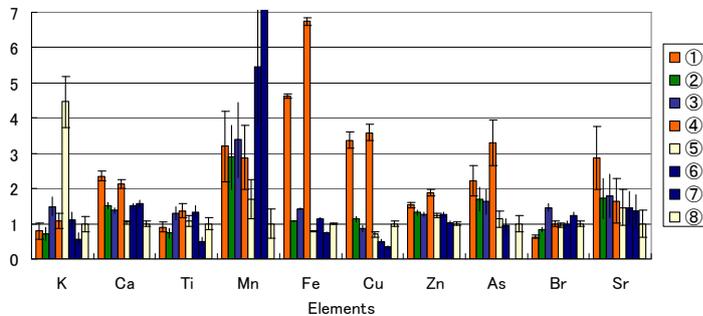


図 8. 規格化後の元素濃度

5 まとめ

今回の実験結果から綿を染めることにより、増減する元素があることが確認できた。それらの元素は染料や媒染剤に含まれる元素に大きく依存している。椿灰汁を媒染剤として用いれば Al が大きく増加し、おはぐろを用いれば Fe が大きく増加する。それ以外の元素の増減は染料によるものだと考えることができる。

鍋島緞通の分析結果からも Fe が染めていないものに対して大きく増えている繊維があり、これはその当時も媒染剤としておはぐろを用いていたと考えることができる。

参考文献

- 1) I.Hirai, Study of the origin, the configuration, and the color of NABESHIMA-DANTSU, (Research Bulletin of Otsuma Women's University for Home Economics No.48 (2012)) (in Japanese).
- 2) Japan Chemical Fibers Association, seni handbook 2010.
- 3) H.Sohue, S.Kato, dye and fiber, Dainippon Tosho, (1960), (in Japanese).
- 4) S.Matsuyama et al., Development of a Submilli-PIXE camera, Int. J. PIXE 8(2&3) (1998) 209-216.
- 5) S.Iwasaki et al., Facility of PIXE analysis at Tohoku University, Int. J. PIXE 6(1&2) (1996) 117..
- 6) K.Yamanaka et al., PIXE analysis of Atmospheric Aerosols from Asian Continent, Int J. PIXE 18(3&4) (2008)219-224.

- 7) IAEA, Intercomparison of PIXE spectrometry software packages, IAEA-TECDOC-1342 (2003).
- 8) K.Sera, S.Futatsugawa, K.Matsuda and Y.Miura, Standard-free method of quantitative analysis for bio-samples, Int. J. PIXE 6(3&4) (1996) 467-481.
- 9) S.Futatsugawa, S.Hatakeyama, S.Saitoh and K.Sera, Present status of NMCC and sample preparation method for bio-samples, Int. J. PIXE 4(1993) 319-328.

PIXE analysis of dyes used in traditional Japanese carpets (NABESHIMA-DANTSU)

S.Yamauchi, K.Ishii, H.Yamazaki¹, S.Matsuyama, A.Terakawa, Y.Kikuchi, Y.Miura,
H.Sugai, S.Hiraishi, M.Karahashi, Y.Nozawa, I.Hirai² and K.Sera³

Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University,
6-6-01-2 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

¹Cyclotron and Radioisotope Center, Tohoku University
6-3 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

²Domestic Science Department (Home Economics), Junior College Division
Otsuma Women's University
12 Sanbancho Chiyoda, Tokyo 102-8357, Japan

³Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

NABESHIMA-DANTSU is the name of the first Japanese-made carpets which have been produced in the Nabeshima domain (Saga Prefecture) since the later Edo period. The NABESHIMA-DANTSU carpets have been woven from one kind of cotton, and have been dyed with various dyes and color fixatives. We analyzed pieces of the NABESHIMA-DANTSU carpets stored in the Saga Prefectural Museum and the Saga Prefectural Art Museum, by using PIXE method in order to detect dyeing methods used in them. We also analyzed dyes, color fixatives and cotton used in the traditional Japanese dyeing method. From the NABESHIMA-DANTSU carpets, small amounts of dyed and non-dyed samples were picked up and were analyzed by in-air PIXE system at Tohoku University. It was found that Fe and Cu are related to the parts dyed orange, and Al is related to the parts dyed green. The analysis of cotton dyed by the traditional Japanese method shows the similar results. It means that both colors in the NABESHIMA-DANTSU carpets were dyed by the traditional Japanese method which uses natural dyes. From literature documentation, it is considered that synthetic dyes were mainly used during the Taisho era. The present result shows that natural dyes might have been used in the Taisho era. In this research the PIXE method has proved to be very effective for the analysis of dyeing methods.