

古代染色の化学的研究

第4報 古代茜染について

新井 清* · 高沢 道孝*

Chemical Studies on Ancient Dyeing

IV. On the Rubia-dyestuffs of ancient dyeing

Kiyoshi ARAI and Michitaka TAKASAWA

(1974年9月30日受理)

1. 緒 言

アカネ科 (Rubiaceae) 植物の根に含まれる赤色々素を熱水で抽出して、天然繊維を染める茜染めの歴史¹⁾は紅花 *Carthamus tinctorius* の花冠を用いる紅染めのそれと共に大古にさかのぼる。Soxhlet²⁾ はセイヨウアカネ *Rubia tinctorum* も多年生の東洋植物と説き、古代エジプト、ペルシャおよびインドにおいて用いられたと Perkin は述べ、さらに、ギリシャからローマに伝わり、十字軍を契機として南欧諸国にその栽培が広がったという。セイヨウアカネによる茜染めは金属塩の媒染により、赤系統の美しい色相が得られるので16Cにはオランダがその方面で他国を圧した。近代化学の発達には茜色素の主成分アリザニン³⁾を単離し、その構造式が決定され、1868年、Graebe, Liebermann 両氏⁴⁾は合成に成功した。アリザニン製法が工業化され Madder の用途は狭くなっている。現在イランの農村では古代ペルシャの面影を伝えた羊毛の茜染⁵⁾めが残されている。これは Madder を用いるが、インドでは Munjeet と称する *R. cordifolia* が使われ、カシミール種、シッキム種の変種が知られている。セイヨウアカネは六葉輪生であるが、*R. cordifolia* に属する東洋のアカネは中国の河北、河南および西北には五葉アカネ⁶⁾であり、日本の野生のものは四葉である。わが国の文献にアカネが見られるのは「古事記」⁷⁾上巻、八千矛神の歌に「夜麻賀多爾 麻岐斯 阿多泥都岐 曾米紀賀斯流邇 斯米許呂遠 麻都夫佐邇 登理与曾比……」とあって文中の「阿多泥」は「阿加彌」と解釈され、出雲の大神が山畑にアカネを播き染木の汁の染め衣を着ることを唱っている。万葉集⁸⁾には紫染めの灰汁媒染や紅染めの八重染めが知られているが、茜染めの歌は無く、「あかねさす……」と枕詞として用いられている。紫と紅の染色ほどの関心を示さなかったのであろうか。「延喜式」⁹⁾に挙げられた色相は浅緋であり、深緋は茜染と紫染の交染である。セイヨウアカネは明礬媒染で美しい深赤色に染められる。正倉院文書に「陶沙」が記載され現品も奈良朝期に知られているが明礬媒染は行はれなかった。そのことはセイヨウアカネの輸入がなされなかったことを意味する。延喜式、卷十四卷、縫殿寮の雜染用度の項に、「浅緋稜一疋 茜大卅斤。米五升。灰二石。薪三百六十斤」と記されて居り、灰は媒染剤、薪は燃料であり米はその澱粉質を如何に利用したかと疑問が生じる。延喜式、卷十七、内匠寮、牛車一具の條に「染料茜大三百斤。白米九斗。煮茜用反。酢一斛二斗。生絹四尺 篩茜料。庸布四尺。篩皂料。灰四十五斛。斤別一斗五升。薪百五十荷。斤別宛半荷」と詳細に亘って記されている。セイヨウアカネの染色に比べて日本アカネの染色が技術上高度の処理が要求さ

* 自然科学研究室

れるのは天然色素の含有量、成分の相違にもとづくことが推察される。

Madder (*R. tinctorum*) の主成分は alizarin, 1:2-Dihydroxyanthraquinone であり生体中では配糖体ルベリトリン酸として含まれている。ところが munjeet をはじめとして *R. cordifolia* の一派は alizarin を有せず、その近縁体を少量ずつ含んでおり、それらはまた Madder にも含まれているのである。染色主因となる決定的な成分の貧困と考えられる。現在まで報告されているアカネ色素群の研究¹⁾によると *R. cordifolia* は Xanthopurpurin, 1:3-Dihydroanthraquinone, [A.G. Perkin, J. J. Hummel (1893)] munjistin, 1, 3-dihydroanthraquinone-2-carboxylic acid, [J. Stenhouse (1864)]. Purpurin, 1, 2, 4-Trihydroxyanthraquinone, [J. Stenhouse (1864)] および Pseudopurpurin, 1, 3, 4-Trihydroanthraquinone-2-carboxylic acid. [P. Schutzenberger. (1865)] 等が発見され単離されている。アリザリンの9つの異性体のうち染料としては 1, 4-Dihydroxyanthraquinone, quinizarin があるが、このものは天然に知られておらず、1, 3-Dihydroxyanthraquinone は染料として問題にされない。tri-hydroxyanthraquinone に属する Purpurin は明礬媒染で赤橙色に染まる色素である。このものの含有量の少ないことと Alizarin の欠如が認められている。

ひるがえって、古代中国では「周礼・卷第十一・冬官考工記第六」¹⁴⁾ に「凍絲以澆水。漚其絲七日。去地尺暴之。」とあり鄭氏注によって澆水は溜水と同じく温水であり、采晒絹糸を漂白することである。さらに「晝暴諸日。夜宿諸井。七日七夜。是謂水凍」日にさらし夜は清水に浸す手法を記し、「凍帛以欄爲灰。渥淳其帛。諸實澤器。淫之以屨」欄木を灰化して温水を和した液に布を浸し、白磁の艶と蛤の白さまで精練することが述べてある夏竦¹⁵⁾は絲胶 (sericin) を溶去する事と論じ本研究第1報の所見¹⁶⁾と一致した。さらに、同氏は中国漢代墳墓出土の漢錦断片より Alizarin と Indigo を検出し、前者はセイヨウアカネで染色されていることを証明した。漢代の東西交流は壁画顔料に西域輸入の種類類が加わり、胭脂成分が紅花に茜草根、紫釧が和し赤から紫に及ぶ有機顔料によって画面が多彩となる。千非闇¹⁷⁾は大英博物館所蔵の東晉顧愷之画“女史箴圖一卷”の画面は朱、赭、黄、白、黒の主体色彩に胭脂、藍澱、草緑、檀木が加わっていると述べている。Binyon¹⁸⁾が現在の世最界古の人物画中の mulberry purple と vermilion red との赤の美しさを指摘したのは、奇しくも、茜草根レーキと紫釧レーキの色相を称えたことになる。敦煌莫高窟の壁画(北朝—北魏, 東西魏)の顔料も夏竦によって胭脂、赭黄、靛青の有機顔料が数えられている。唐代に至って植物性顔料と鉱物性顔料が数量共に増している。胭脂と朱砂、胭脂と赭石その配合も鉱物質を伴伴として多彩を極めていく。セイヨウアカネが顔料としてもニホンアカネとの優劣は格段の差であるが、奈良朝・平安朝とニホンアカネに固執しているのは疑問の点である。延喜式編纂当時のニホンアカネの貢進は大宰府で九州産のオオアカネであろうか。「式内染鑑」¹⁹⁾色見本によると浅緋の色相は ICI colour Atlas によって $N_{14} Y_{10} R_{22}$ という Burnt sienna の数値を与え、orange-red 系とは、ほど遠い。吉岡常雄²⁰⁾のニホンアカネの染色見本は $N_{12} Y_9 R_{19}$ であり代赭系の茶色がかっている。上村二郎、山崎勝弘²¹⁾の示した真緋(浅緋)は $N_3 Y_9 R_{17}$ で orange colour に近い。あかね雲の色彩が語源的にも正当と思われる。これらの色相上の疑問を解くこと、ならびに染色因子を探るために本研究を行なった。

2. 実 験

2.1 材 料

2.1.1 試験布 Bombyx 属の家蚕絹糸を用いて織った淡黄白色の未晒布を用いた。なお木綿布は天竺木綿を絹と併用した。両者とも使用前に煮沸水中に5分間浸し洗滌後風乾したものを使った。

2.1.2 茜 草：イラン産のセイヨウアカネ（昭和48年2月輸入品）を用いた。水分=11.71%，灰分=5.43%，メタノール抽出分=48.0%。ニホンアカネは昭和47年11月福島産のものを用了。水分=9.73%，灰分=5.43%，メタノール抽出分=20.0%。

2.1.3 椿 灰：学園内雑木林中のヤマツバキの葉を昭和48年7月19日～20日に採集し炎天下に乾燥させ第1報¹⁾記載の古法によって灰化した。

2.1.4 椿灰汁：第1報記載の如く飽和溶液とした pH=9.6。

2.1.5 澱 粉：延喜式茜染の白米はその主成分である澱粉質の利用と考え、局方ばれいしよ澱粉を使用した。

2.2 試料の分析

2.2.1 顕鏡下の反応：a.アカネ試料の昇萃：2種のアカネをスライスしてデッキガラス上に置き、セイヨウアカネは細胞膜間にオレンジ状の色素集落が見られた。そのデッキガラス上に3mmの間隙を保ち、デッキガラスを重ね、マイクロバーナーで試料を加熱し、冷後、上方のデッキガラスを反対にして40×10の拡大率で検鏡し、毛髪状のルベリトリン酸の結晶を認めた。日本アカネにはこの現象が認められなかった。

b.メタノール抽出固体の呈色反応：試料1.0gをとり20mlのメタノールを加え、Sohxlet 抽出器で4時間ウォーターバス上で還流し、さらに4時間メタノールを更新して抽出を行ない、抽出液を合して減圧下に濃縮すると、セイヨウアカネは紅色の固体ニホンアカネは橙色の固体となる。両者をデッキガラス上にそれぞれ一白金耳づつ軽くすりつけ、40×10の倍率で検鏡しつつ、各試葉との反応状態を観察した。各試葉はそれぞれ一白金耳を試料のそばに点下し、デッキガラスをかたむけて両者を接触させ直ちに検鏡して、呈色反応を記録した。その結果を表1.に示す。

2.2.2 メタノール抽出物のペーパークロマトグラフィ：毛细管の先端をメタノール抽出物に触れて微量を採り、

表1 色彩検査 顕微鏡観察4×10

試 葉	<i>R. tinctorum</i>	<i>R. cordifolia</i>
2N-H ₂ SO ₄	brown	brown
1N-NaOH	red	red→violet
1N-Na ₂ CO ₃	red	red→Violet
1N-NaHCO ₃	red	red→blue
1N-CH ₃ COOH	Orange	red
1N-MgSO ₄	yellow	blue
1N-SnCl ₂	No change	No change

次にガラス板上の水滴と混和させ水溶液とした。これを試料として、東洋濾紙No. 51. 20×40cmの原点にスポットした。なお対照として alizarin, Quinizarine および purprin をそれぞれアルコールに溶かしてスポットした。展開剤はn-ブタノール-酢酸-水 (4:1:2) を用い23~26°C, 16時間である。呈色試葉としては酢酸マグネシウムのメタノール飽和溶液¹⁾を用いて、図1.のペーパークロマトグラムを得た。そのR_fと発色によって、セイヨウアカネとニホンアカネの成分差が認定された。これを表2.に示す。パープリンは両者の共通成分であり、セイヨウアカネにのみ Alizarin は存在

している。

2.3 色素染色実験

2.3.1 標準色素の染色：
Alizarin (1, 2) と Quinizarine (1, 4) を用いてアントラキノン系天然色素の染色にさきがけて絹および木綿を染めた。両色素とも、それぞれ 0.5g を酒精 5ml に分散し水 95ml を加え、食塩 1.0g を助剤とした染液を作った。

A. Alizarin 染色：2.1.2 の絹布と綿布を 10×10cm づつ用意し、それぞれ半截して絹と木綿の組合せ 2 組とし、2% 明礬液に 1 組を漬け他の 1 組を 2.1.4 の椿灰汁に 1 時間浸す。染液を 2 分して、100ml ビーカーに移し、ウォーターバス上に加熱して（液温 90 ± 5°C）明礬媒染布と椿灰汁媒染布をそれぞれ別の染浴に浸し、1 時間染色する。染浴より取出した染布はそれぞれ再び半截し、片方は椿灰汁中に再び 10 分浸し、他方は 2% 酢酸液に 30 秒浸し両者とも水ですすいで、それぞれ絞って風乾した。かくして得た媒染と後処理を異にした 5×5 cm の染色標本 8 枚を島津製光電色彩計により、可視部の反射率曲線を求め Digital 計算表示装置で色の三刺激値 X, Y, および Z を計算した。

B. Quinizarine 染色：A に準じて行った。

2.3.2 アリザリン染布の反射率曲線と測色値：a. 椿灰汁

媒染布：絹および木綿の椿灰汁媒染は繊維の相違と後処理の差異によって 4 本の曲線が示される。図 2 の実線は絹布、点線は綿布のそれで表わした。表 3 はその測色値であり、標

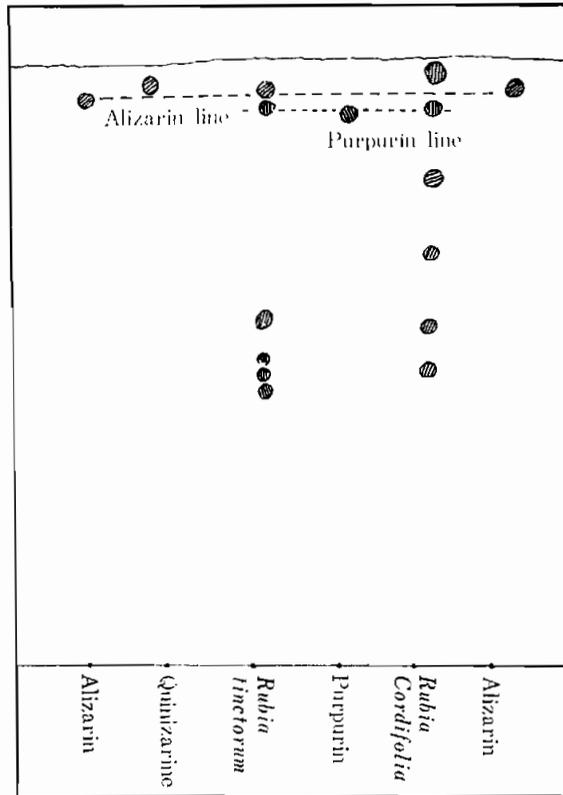


図 1. ペーパークロマトグラム

表 2 Rf及び色相

試料	Mg(CH ₃ COO) ₂ -methanol による色相展開	Rf
Alizarin	blue	0.93
Quinizarine	orange	0.94
Purpurin	pale violet	0.90
<i>R. tinctorum</i>	blue	0.93
	pale violet	0.90
	orange	0.67
	blue	0.63
	orange	0.54
	pale violet	0.48
	yellow	0.96
	pale violet	0.90
<i>R. cordifolia</i>	yellow	0.86
	yellow	0.72
	yellow	0.64
	yellow→orange	0.53

準の光C光源下の計算である。

λ_d は主波長を表わし λ_c は補色主波長である。 P_e は色彩の刺激純度を示す。 図2によって絹布は綿布よりいづれの場合もよく染着性のあることと表3により椿灰汁媒染は赤に青味を加え紫を帯び、酢酸処理によって赤に戻ることがわかる。その操作で刺激純度は増し鮮やかな色彩と布に艶を増す。

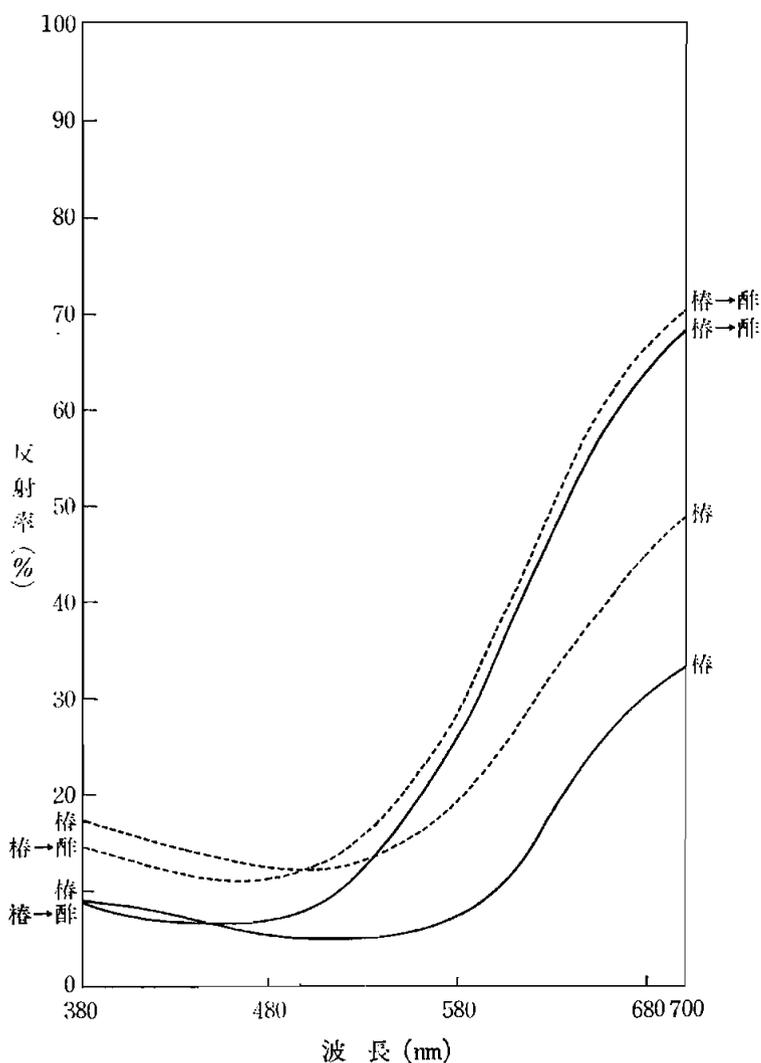


図2 アリザリン染絹布, 綿布 (椿灰汁, 酢酸媒染) の反射率曲線
絹布: 実線
綿布: 破線

表3 アリザリン染色絹布, 綿布 (椿灰汁, 酢酸媒染)

	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$	
絹布	椿灰汁	8.45	6.5	7.7	0.3371	0.2870	504.0 C (λ_c)	16.1
	椿灰汁→酢酸	27.35	21.65	7.8	0.4815	0.3812	590.6 C	63.1
綿布	椿灰汁	23.5	19.9	19.7	0.3724	0.3154	615.5 C	16.4
	椿灰汁→酢酸	31.4	25.6	15.2	0.4349	0.3546	592.7 C	43.9

λ_c : 補色主波長

b. 明礬媒染布：図3に絹および木綿の明礬媒染のものと、酢酸後処理の染布4枚の反射率曲線をかかげた。

表4は図3の測色値である。アリザリン染色の標準となるもので絹布の純度の高いことが注目されよう。

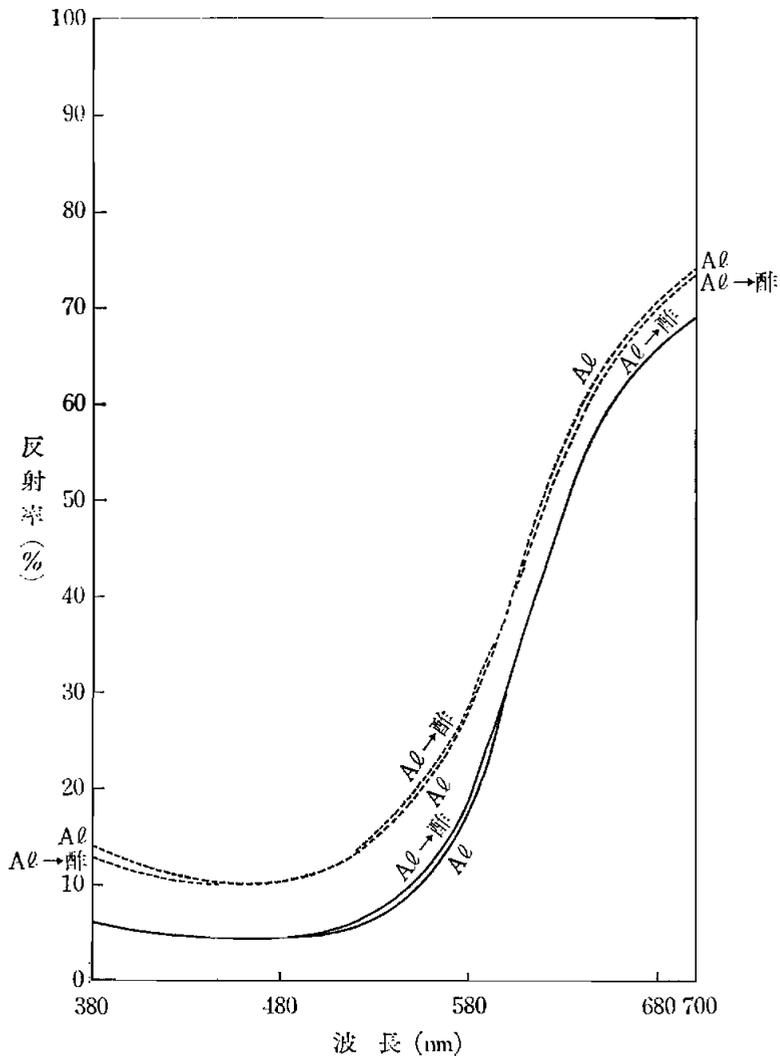


図3 アリザリン染絹布, 綿布 (Al, 酢酸媒染) の反射率曲線
絹布：実線
綿布：破線

表4 アリザリン染絹布, 綿布 (Al, 酢酸媒染)

	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$	
絹布	Al	23.8	16.3	5.5	0.5219	0.3575	598.5C	67.9
	Al→酢酸	24.8	17.5	5.9	0.5145	0.3631	597.5C	67.4
綿布	Al	33.8	26.7	15.75	0.4433	0.3502	595.8C	45.0
	Al→酢酸	33.75	27.1	14.6	0.4473	0.3592	592.7C	48.6

2.3.3 キニザリン染布の反射率曲線と測色値：a'. 椿灰汁媒染布：P の位置に2つの

OHを持つキニザリンの染布は図4の4本の曲線に見られる如く酢酸後処理での色相の変化が小さい。

表5の測色値は酢酸後処理でのP₀の増加がわずかである。

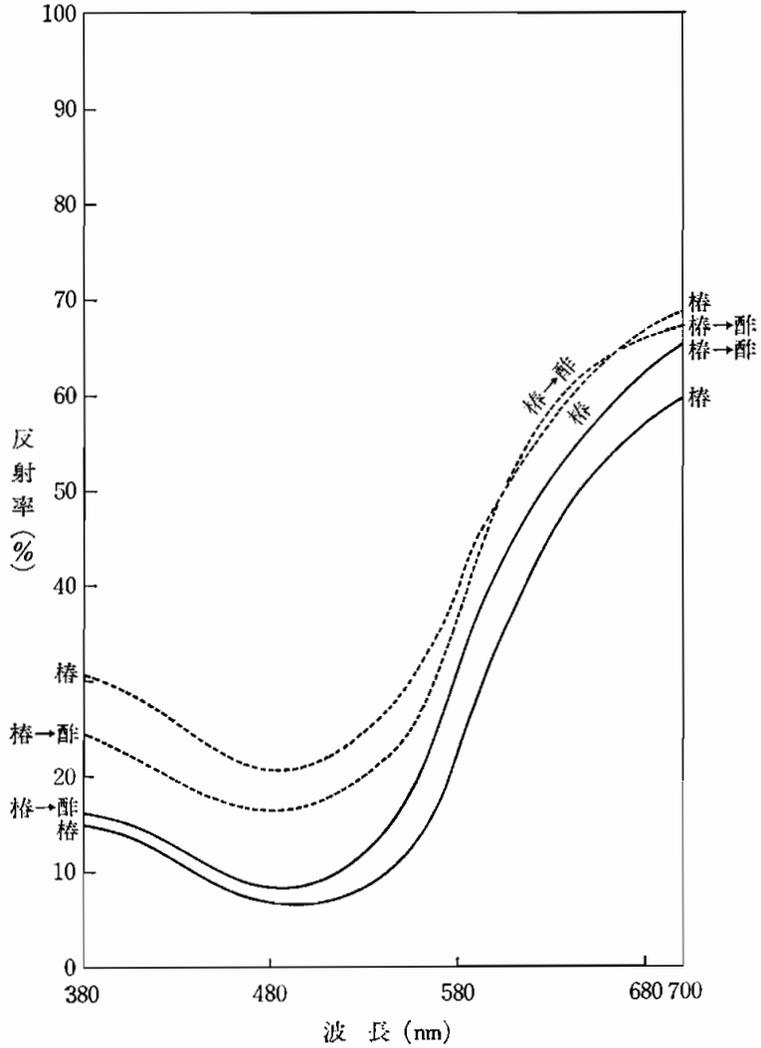


図4 キニザリン染絹布，綿布（椿灰汁，酢酸媒染）の反射率曲線
絹布：実線
綿布：破線

表5 キニザリン染絹布，綿布（椿灰汁，酢酸媒染）

	X	Y	Z	z	y	λ_d	P _c (%)	
絹布	椿灰汁	25.4	18.2	10.8	0.4669	0.3346	605.0 C	46.7
	椿灰汁→酢酸	31.2	23.8	12.5	0.4622	0.3526	596.8 C	49.8
綿布	椿灰汁	39.8	33.9	27.4	0.3937	0.3353	597.9 C	27.2
	椿灰汁→酢酸	37.5	30.6	21.5	0.4185	0.3415	597.1 C	36.3

b'. 明礬媒染布：絹は赤紫となり，酢酸後処理で紫味を減じる．その曲線の特徴は530～580nmの波長間の吸収はW型をなしており，木綿は600nm付近で絹より反射率低く紫の色相となる．

図5である．

表6によって絹布は赤系の主波長 610.0C, 637.5Cであるが綿布は 495.3C (λ_c) と 496.3 (λ_c) であり紫色相を示す．坊間には「はないろのもめん」．

2.4 セイヨウアカネ染色

2.4.1 染色

布：試験布は絹，木綿ともに20×25cmのものを用い，1回染色ごとに5×5cmを切り離して20回の染色を行った．

2.4.2 染液

：セイヨウアカネ10gを蒸留水150mlにて20分煮沸して煎じ出した抽出液を用いた．

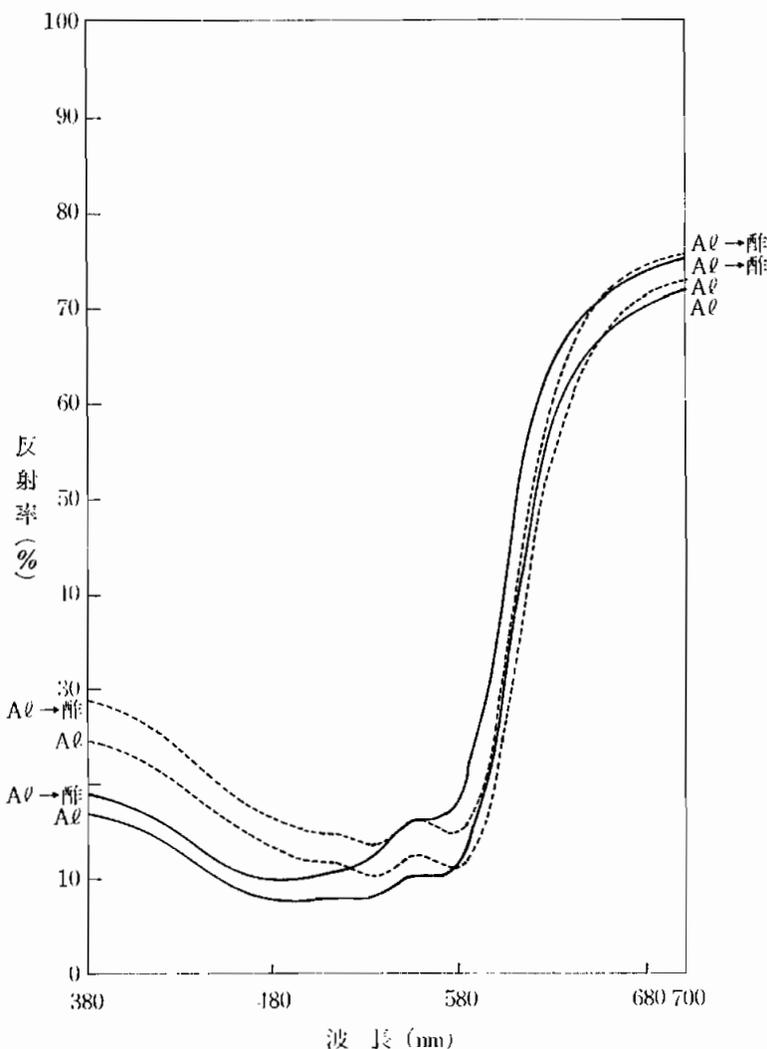


図5 キニザリン染絹布，綿布 (A1, 酢酸媒染) の反射率曲線
絹布：実線
綿布：破線

表6 キニザリン染絹布，綿布 (A1, 酢酸媒染)

	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$	
絹布	A1	24.5	15.9	11.8	0.4693	0.3046	637.5C	39.4
	A1→酢酸	30.2	21.4	14.5	0.4569	0.3238	610.0C	41.1
綿布	A1	24.4	16.8	19.8	0.4000	0.2754	496.3C (λ_c)	33.2
	A1→酢酸	28.8	20.8	23.7	0.3929	0.2838	495.3C (λ_c)	28.4

λ_c : 補色主波長

λ_d : 主波長

2.4.3 椿灰汁媒染：2.4.1の試験布を2.1.4の椿灰汁中に10分間漬けた後、軽く絞ってウォーターバス上で10分染液に浸し、10分間放冷し絞って椿灰汁中に10分漬けた後に風乾する。染液は布が充分浸漬する量を用い、染色3回で更新した。灰汁漬けより風乾終了まで一行程2時間とし、1日数回行なった。

2.4.4 染色布の色変化：絹染布は良くアカネを吸着し美しい紅赤色を呈する。2.1.4のアリザリン染布のそれと比較すると紫味の増すのは染色6回以降である。これは染色時間と略一致している。3~5回の染布が特にShadeの少ない部分である。綿布は色素の染着はゆるやかで3回目は美しいあかね雲の色で10回以降には褐色を帯びる。

2.4.5 絹染布の反射率曲線と測色値：各段階の染布の中から1回、3回、5回、10回、および20回を選び処理した結果を図6、表7、に示す。

染色3回で主波長610nm付近となりY値も小さく濃度は深く刺激純度56.3%という鮮やかさである。それ以後は純度が低減して行く。

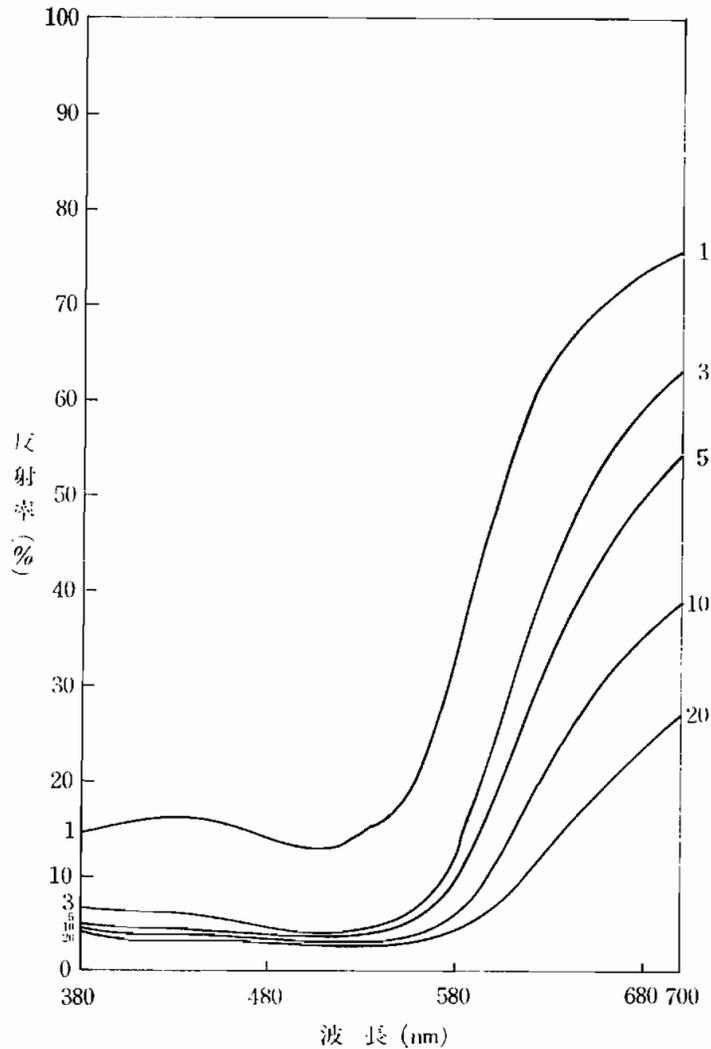


図6 西洋アカネ染絹布(椿灰汁媒染)の反射率曲線

表7 西洋アカネ染絹布 (椿灰汁媒染)

絹布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	37.2	27.85	17.5	0.4506	0.3374	602.9C	45.0
3	20.9	13.4	6.8	0.5085	0.3260	610.0C	56.3
5	15.8	10.2	4.8	0.5130	0.3312	608.6C	58.6
10	10.5	7.0	4.4	0.4795	0.3196	612.0C	46.6
20	6.85	5.0	3.8	0.4377	0.3195	612.5C	35.6

2.4.6 綿染布の反射曲線と測色値：2.4.5の絹染布と同様に1回、3回、5回、10回、および20回の染布を機器にかけ図7、表8を得た。

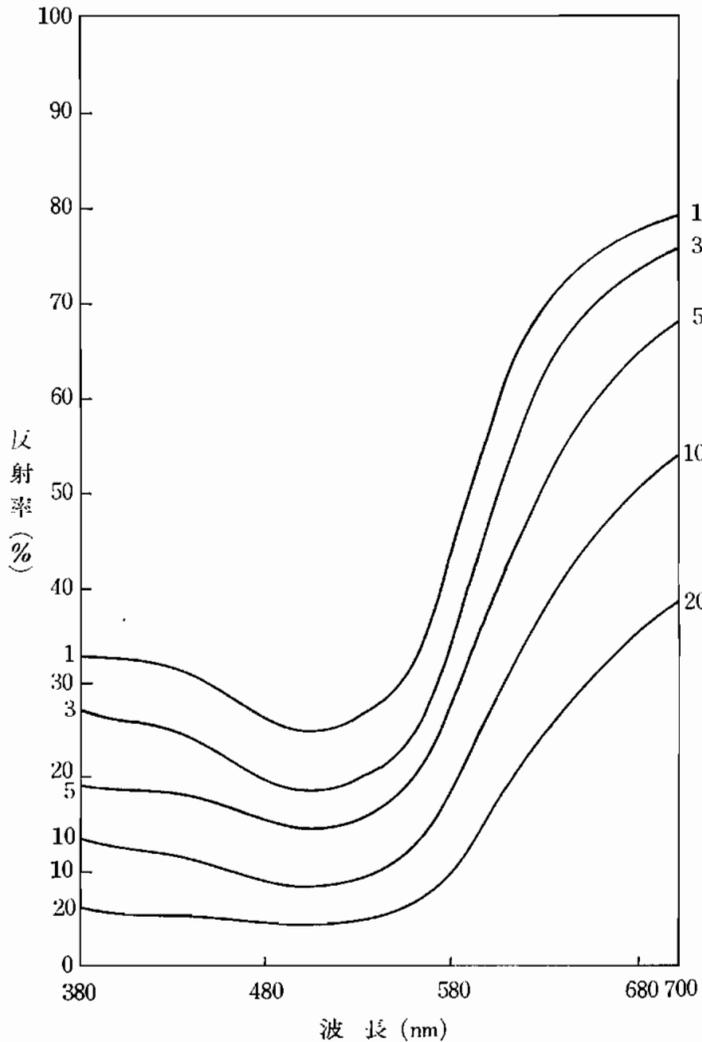


図7 西洋アカネ染絹布 (椿灰汁媒染) の反射率曲線

表8 西洋アカネ染綿布（樅灰媒染）

綿布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	47.2	38.45	34.6	0.3925	0.3196	608.9C	23.1
3	38.7	30.2	25.9	0.4082	0.3186	612.0C	27.1
5	31.4	24.75	20.1	0.4118	0.3246	606.5C	29.2
10	22.55	16.9	12.85	0.4312	0.3231	608.8C	34.6
20	12.95	9.3	6.2	0.4552	0.3269	609.0C	41.0

2.4.7 アルミニウム媒染：2.4.1の試験布を52% Alum, PH=3.5 液に10分間浸し絞って2.4.2の染液（煮沸ウォーターバス上に加熱 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ ）中に入れ10分間保ち、ピーカーをバスより去り、放冷10分後、再び染布を媒染液に10分間浸して風乾する。この操作を20回繰り返して、20枚の試験染布を得た。

2.4.8 絹染布の反射率曲線と測色値：2.4.5と同じ段階の染布を試料として図8の曲線と表9の測定値を得た。

5枚の染布の反射率曲線は1回目を除き他のものは550nm付近では差がなく600nmから開きが生じている。

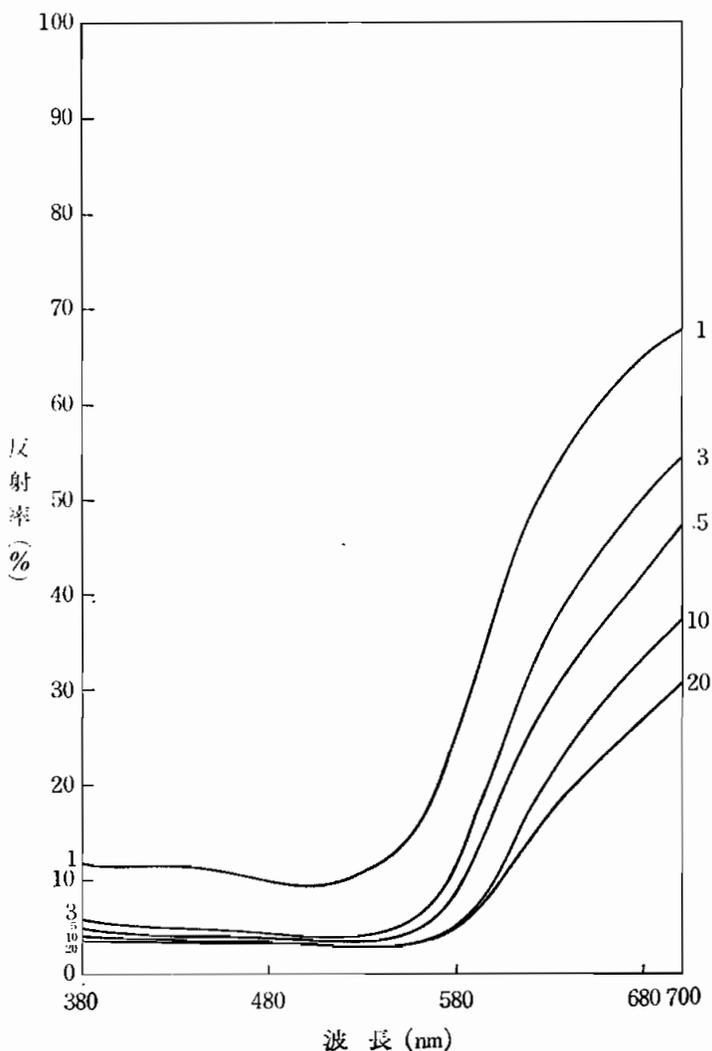


図8 西洋アカネ染絹布（Al媒染）の反射率曲線

表9 西洋アカネ染絹布 (Al媒染)

絹布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	28.15	20.1	11.8	0.4688	0.3347	603.6C	47.8
3	20.0	13.6	7.1	0.4914	0.3342	605.4C	53.7
5	14.8	9.7	5.1	0.5000	0.3277	608.3C	54.3
10	10.25	6.8	4.15	0.4835	0.3208	612.5C	48.0
20	7.9	5.4	3.7	0.4647	0.3176	614.7C	42.1

主波長 $600C\lambda_d$ の赤色でセイヨウアカネ— Alum 媒染の勝れていることが如実に示されている。回を重ねても紫味は現われない。灰汁媒染ではAl以外の含有金属 (Ca. Mg. Mn.

Fe) と色素の結合で紫が現われると思われる。染色回数の増えるに従って P_e %が低減することは灰汁媒染の場合と同じである。媒染剤の無い場合、酢酸処理をした場合の $Deta$ も同じ傾向を与える。

2.4.8綿染布の反射率曲線と測色値：図9は綿染布の曲線の反射率の高い位置で絹染布より染着力に劣ることが判明する。10回と15回は同一線上となつて一つのリミットを示している。表10, の測色値もまた10回の主波長 $611.5C\lambda_d$ が maximum であり純度も略一定となる。

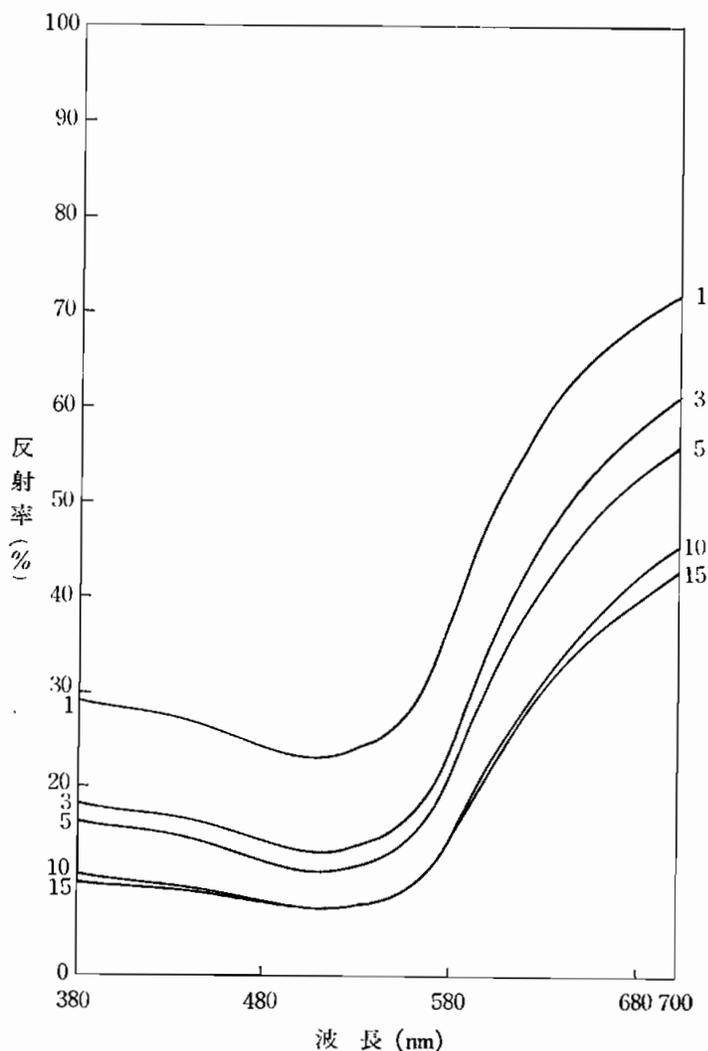


図9 西洋アカネ染絹布 (Al媒染) の反射率曲線

表10 西洋アカネ染綿布 (A1媒染)

綿布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	42.8	36.45	34.4	0.3766	0.3201	606.7C	18.8
3	35.05	28.6	25.4	0.3936	0.3212	608.4C	23.3
5	27.4	21.4	18.1	0.4096	0.3199	610.0C	27.8
10	19.25	14.3	11.3	0.4292	0.3188	611.5C	32.8
15	18.4	13.85	10.75	0.4279	0.3221	609.0C	33.2

2.5 ニホンアカネ染色

2.2 試料の分析においてニホンアカネはセイヨウアカネに較べるとメタノール抽出物が半量に満たず、さらに染料として重要なアリザリンを含まぬので染色の困難が予想されたが比較のため試料も同量を用い染色条件もセイヨウアカネと同様に試み2.6セクションで古式染色を行なう。

2.5.1 椿灰汁媒染：2.4.3と同様に処理して絹および木綿の染布 5×5cmのものをそれぞれ20枚を作った。

2.5.2 染色布の色変化：染色は予想通り、セイヨウアカネのそれに比して絹染布は橙赤色の範囲に留まり580 λ_d のところである。染色回数増加と共に赤味と褐色が加わる。木綿布は桃色から濃くなると10回を界にしてバラ色となる。

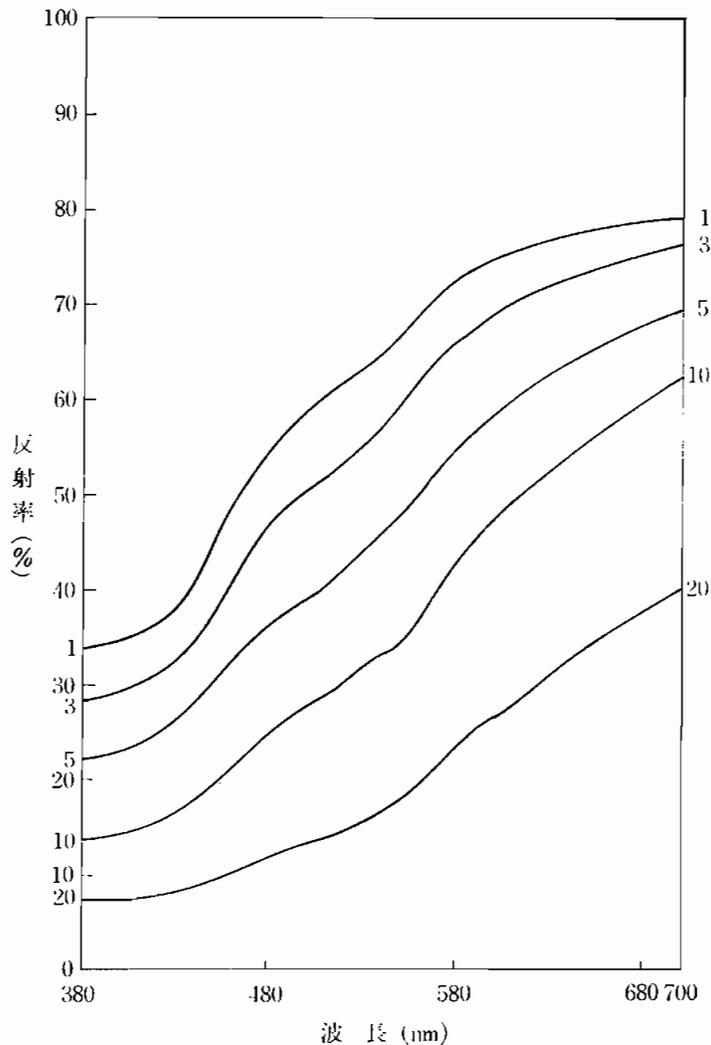


図10 日本アカネ染絹布 (椿灰汁媒染) の反射率曲線

2.5.3 絹布の反射率曲線と測色値：図10の絹布の染着は階段状に反射率曲線が画かれている。表11に見られる如く濃度が深くなるにつれて赤味は徐々に増しているが(λ_D の変化) 褐色化も現われてきている。

表11 日本アカネ染絹布 (櫛灰汁媒染)

絹布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	66.4	68.1	55.2	0.3500	0.3590	576.0C	21.7
3	60.6	62.3	46.8	0.3571	0.3671	576.7C	25.3
5	50.8	50.2	37.4	0.3671	0.3627	580.3C	27.2
10	39.0	38.4	24.5	0.3881	0.3735	582.2C	35.6
20	22.2	20.6	11.8	0.4066	0.3773	584.4C	42.1

2.5.4 木綿染布の反射率曲線と測色値：図11の1回、3回および5回染布の反射率曲

線に主波長 580 nm の手前にW型の吸収の谷が見られる。桃色の染布である。表12において染色の浅いことが、Y値の高いことと、 P_e の低いことで認められる。

2.5.5 アルミニウム媒染：2.4.7と同様にして Alum 染媒染布を得た。

2.5.6 染色布の色調：絹布の色調は灰汁媒染のものより寧ろ橙から橙赤へと移向する。褐色変化もいちぢるしくない。綿染布は染着を重ねるほど橙色が増す。

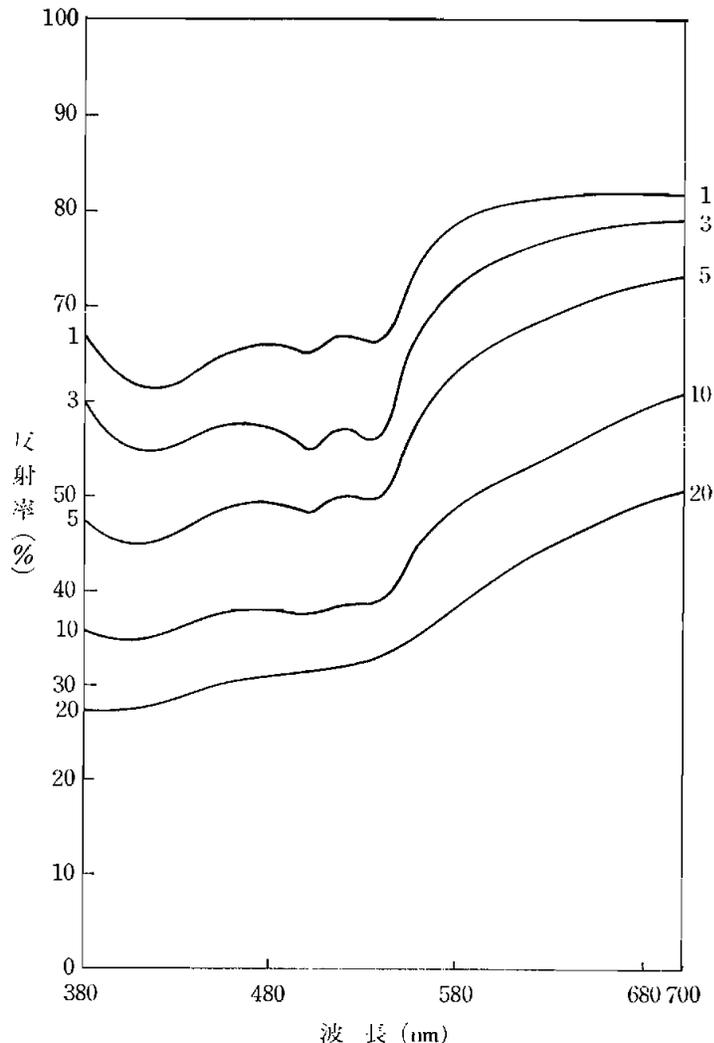


図11 日本アカネ染綿布 (櫛灰汁媒染) の反射率曲線

表12 日本アカネ染綿布（榕灰汁媒染）

綿布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_o(\%)$
1	74.1	73.4	76.1	0.3314	0.3283	583.1C	8.8
3	68.1	65.7	67.3	0.3386	0.3267	587.2C	10.5
5	59.8	57.7	56.9	0.3429	0.3308	587.2C	12.6
10	46.5	44.8	44.0	0.3437	0.3311	586.9C	13.6
20	37.5	36.4	35.6	0.3425	0.3324	584.2C	13.6

2.5.7 絹染布の反射率曲線と測色値：図12と表13に示す。

Alum 媒染は回数を重ねるほど濃く美しい色調を与えることは図12のカーブと表13のY値の減少と $P_o(\%)$ の増加が立証している。絹において褐色変化が防がれている。

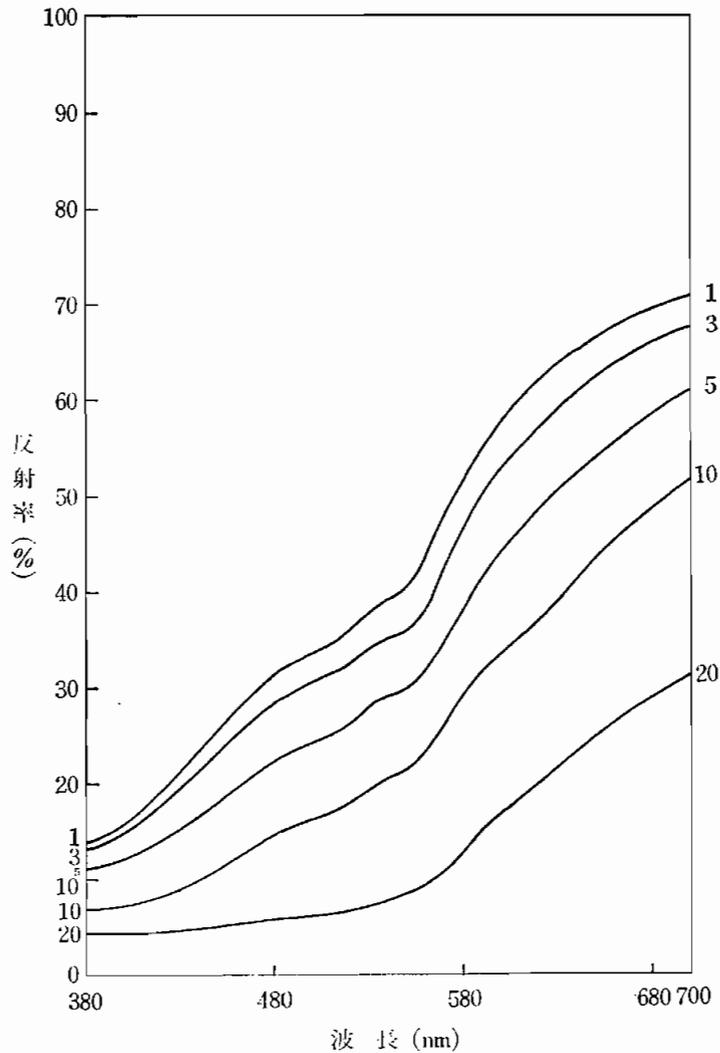


図12 日本アカネ染絹布（Al媒染）の反射率曲線

表13 日本アカネ染絹布 (Al媒染)

絹布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	48.5	45.9	31.6	0.3849	0.3643	583.4C	32.7
3	44.2	41.7	28.6	0.3860	0.3642	583.6C	32.9
5	36.7	34.3	22.6	0.3921	0.3665	584.4C	35.1
10	27.5	25.2	14.0	0.4123	0.3778	584.8C	43.8
20	13.7	11.3	6.2	0.4391	0.3622	592.1C	46.6

2.5.8 木綿染布の反射率曲線と測色値：木綿の Alum媒染も絹と同様の染着傾向が見

られる，灰汁媒染のそれよりも勝れており，ニホンアカネの媒染は古式に拠る復元のほかは灰汁染媒の必要は無いと思われる．図13，表14に示した．前図前表と見比べると，染着5回の前者と1回の後者がマッチする．

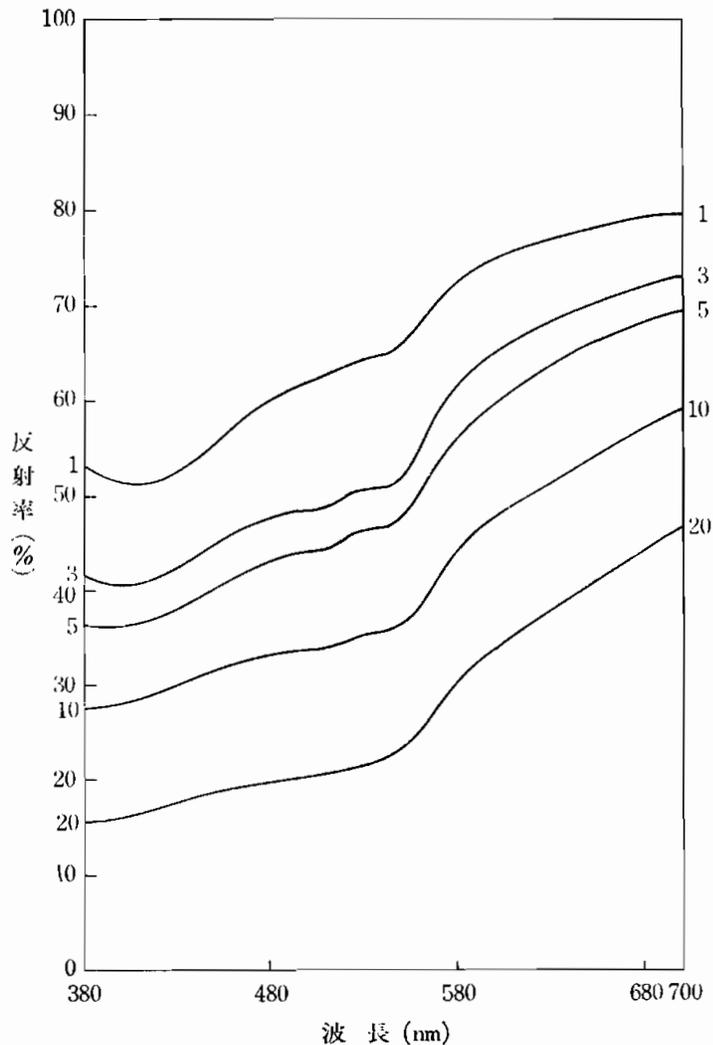


図13 日本アカネ染絹布 (Al媒染) の反射率曲線

表14 日本アカネ染綿布 (Al媒染)

綿布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_a(\%)$
1	68.2	68.4	66.0	0.3366	0.3376	578.4 C	12.4
3	57.8	56.1	53.5	0.3453	0.3351	583.2 C	14.0
5	52.9	51.4	47.8	0.3478	0.3379	583.2 C	15.5
10	42.0	40.1	37.5	0.3512	0.3353	586.6 C	16.4
20	28.8	26.5	22.5	0.3702	0.3406	588.5 C	22.5

2.6 ニホンアカネの古代染色〔I〕

2.6.1 ニホンアカネの水洗：ニホンアカネの根はセイヨウアカネに比べて細く髭根が先端に密生している。先端の髭根を除き、細根の中に断面に黄橙色の色素を含まないものを捨てる。つぎに清浄なガーゼを袋にしてこの中へアカネを包み流水中へ一夜浸漬し水溶性の夾雑物を除く、翌日ガーゼを更新して再び浸漬し二夜後ガーゼより内容物を取り出しシャーレに拡げ試料とする。

2.6.2 澱粉によるアカネの処理：馬鈴薯澱粉13.2gを清水230mlでこね、5分間加熱してペーストとし2.6.1のアカネ(44g)を入れ、時々かきまぜながら3時間放置する。黄色になったペーストからアカネを取り出し2分して一方は6%のクエン酸を少量(0.3ml)加え $P_H=5.5$ に調節した蒸溜水150mlで金網上に煮沸し、140mlの染液を得た。同様にして3回の抽出液を合わせてA液と名付けた。別の半分のアカネは蒸溜水($P_H=6.0$)で同じ様に処理し3回の抽出液を合してB液とした。

2.6.3 椿灰汁媒染：絹布と綿布を椿灰汁中に40分浸漬した。時々液中より取出して絞り浸漬を行なった。絹布と綿布はそれぞれ15×10cmである。これを2組用意した。

2.6.4 絹布と綿布の染色：2.6.3の試験布をAとBの染液(それぞれ1/2量を2回染色に用い、6回行なう)に1組づつ入れて染色し、染色後は椿灰汁に漬けて後処理をほどこす。染色温度は70°C30分、後処理は常温10分である。風乾して5×5cmの染布を裁る。

2.6.5 絹布の反射率曲線と測色値：A液で染めた絹布の反射率曲線を図14にその測色値を表15に、B液で染めた絹布のそれを図15と表16に示す。

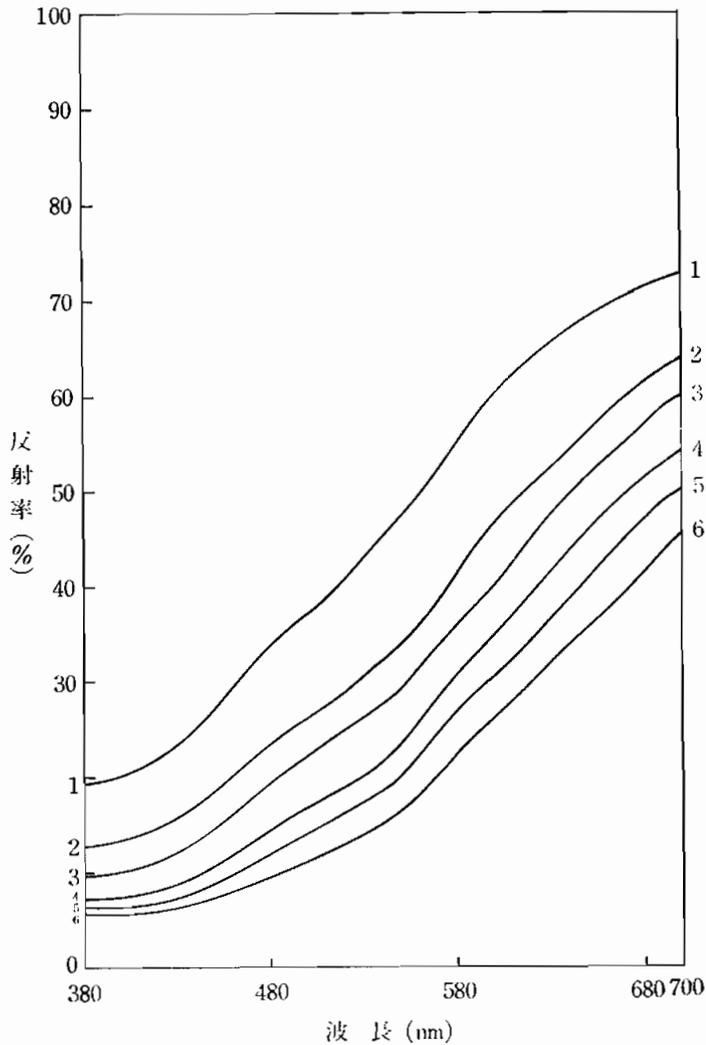


図14 日本アカネ染絹布（櫛灰汁媒染
デンブン、クエン酸添加）の反射率曲線

表15 日本アカネ染絹布（櫛灰汁媒染
デンブン、クエン酸添加）

絹布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	50.5	49.3	33.1	0.3800	0.3710	580.7C	33.1
2	38.4	36.5	22.8	0.3930	0.3736	582.1C	37.2
3	33.5	31.7	18.1	0.4022	0.3806	582.1C	40.8
4	28.1	26.0	13.1	0.4182	0.3869	583.2C	47.7
5	24.7	22.6	10.9	0.4244	0.3883	583.7C	49.6
6	20.9	18.6	9.0	0.4309	0.3835	585.5C	49.7

両図とも大差が認められない。

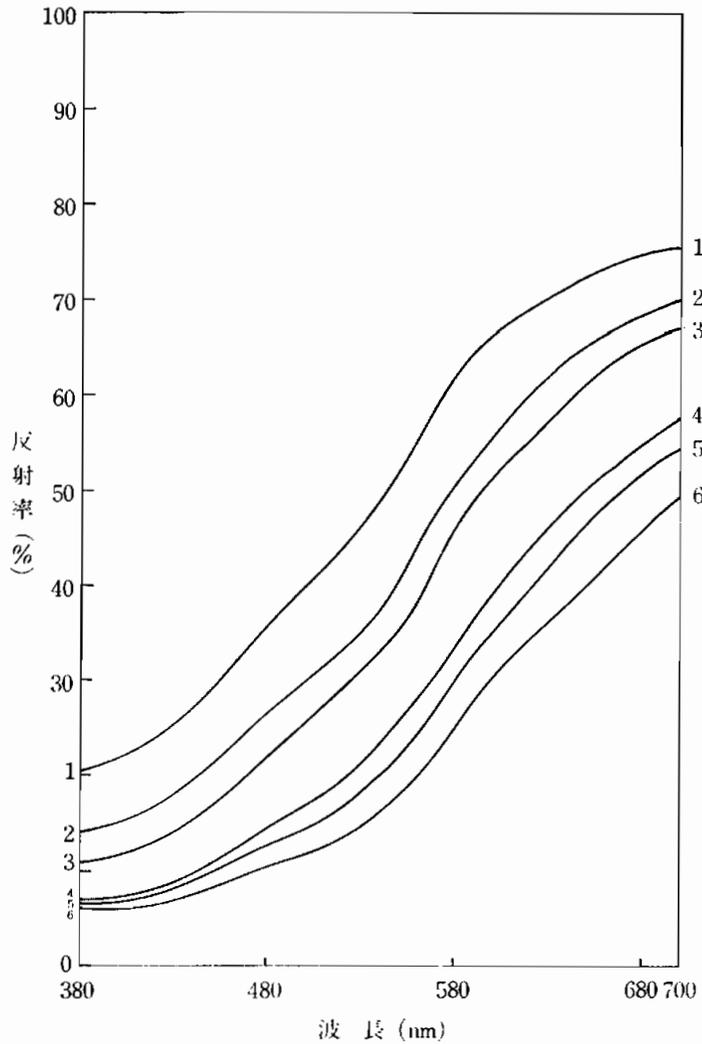


図15 日本アカネ染絹布(槽灰汁媒染(デンパン添加))の反射率曲線

表16 日本アカネ染絹布(槽灰汁媒染(デンパン添加))

絹布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_0(\%)$
1	55.4	54.5	35.8	0.3802	0.3741	579.7 C	34.3
2	45.5	43.2	26.0	0.3967	0.3766	582.7 C	38.5
3	41.4	39.0	21.0	0.4083	0.3846	582.5 C	44.2
4	31.2	28.3	13.4	0.4280	0.3882	584.2 C	50.6
5	28.0	25.2	12.0	0.4294	0.3865	585.0 C	50.2
6	23.9	21.0	9.9	0.4361	0.3832	586.7 C	51.5

表15と表16も大差がなくこのことは吉岡¹¹⁾の $P_n=5.5$ にする処置は意味がない。

2.6.6 木綿染布の測色値：木綿染布の結果も表17と表18に示すごとくである。

表17 日本アカネ染綿布 (樺灰汁媒染
デンブリン、クエン酸添加)

綿布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	53.3	50.8	48.4	0.3495	0.3331	587.8 C	15.0
2	48.6	45.7	43.2	0.3535	0.3324	589.5 C	15.9
3	45.3	42.9	39.9	0.3536	0.3349	588.7 C	16.4
4	41.4	39.2	36.2	0.3545	0.3356	587.8 C	17.1
5	41.5	39.5	37.2	0.3511	0.3342	588.7 C	15.3
6	41.2	39.1	36.7	0.3521	0.3342	588.7 C	15.5

表18 日本アカネ染綿布 (樺灰汁媒染
デンブリン添加)

綿布染色回数	X	Y	Z	x	y	λ_d	$P_e(\%)$
1	56.7	55.0	48.9	0.3531	0.3425	583.4 C	18.7
2	51.1	48.4	42.2	0.3606	0.3416	586.0 C	19.9
3	46.4	43.4	38.3	0.3622	0.3388	588.5 C	19.3
4	45.2	42.2	37.7	0.3613	0.3373	588.6 C	18.9
5	39.9	37.0	33.7	0.3608	0.3345	590.0 C	18.0
6	38.7	35.6	32.5	0.3624	0.3333	592.4 C	18.3

澱粉処理によって色素染着度はそれぞれ増しているが、 P_H の差は見られない。むしろ水煮の方が純度が高い。

2.7 ニホンアカネの古代染色〔II〕

2.7.1 絹布の灰汁練り：アカネ色素の吸着を増すために絹布の灰汁練りを行なってセリシンを除く必要をみとめた。250ml のビーカーに 100ml の樺灰汁を入れ沸とうwater-bath 中に保ち 10×10cm の絹布を灰汁に浸し時々かくはんして1時間後に取出して水洗し、新たな樺灰汁中に常温で1夜漬け翌日風乾して試験布とした。

2.7.2 アカネの処理：2.6.1の水洗を行ってから、さらに根の表皮をナイフで削り取り再び水洗して澱粉処理を行った。澱粉と別けて水洗後風乾してこれを粉砕した。これはアルカリ媒染によりアカネ中に存在するタンニンの存在が褐色化の原因であり2.2.2の呈色反応で樹皮内部にタンニンを認めた故である。

2.7.3 染液の調製：2.7.2のアカネ粉末10gを清浄な木綿袋に入れ、酢酸によって $P_H=3.5$ に調節した蒸留水200mlを入れた500mlのビーカー中に浸し金網上で液を沸とうさせる。30分後、袋を取り出し液は捨てる。次に90°に調節したバス中に蒸留水100mlを入れた300mlのビーカーを液面と等しく漬け、そのビーカー中へ木綿袋を浸してアカネ色素を温浸する。3時間後に液を100mlフラスコにうつす。染液収量85ml。

2.7.4 染色：2.7.3の染液50mlを200mlのビーカーへ入れ、80°Cの染浴を保ち、2.7.2の染布を蒸留水に浸して絞り、染浴中に浸す。染色時間1時間後かく絞って風乾する。風乾後染液に20mlを加えて、染布を水にしめして第2回の染色を行なう。染色時

間も同様にして残余の染液を合わせて第3回の染色を行ない、染布は1時間後固く絞り、 $P_H=3.5$ の酢酸々性の水中に拡げて1分間漬けて絞り風乾する。橙赤色光沢ある絹染布が得られた。乾燥時 ICI colour Atlas の値は $N_3 Y_8 R_{18}$ である。

3. 実験結果と考察

3.1 検鏡反応とクロマトグラフィによって、セイヨウアカネとニホンアカネの成分差の著しいことを確認した。前者はアリザリンに富み後者はこれを全く含まないことが染色度の差となっている。

3.2 アリザニンを用いて Alum 媒染にした染布は美しい赤色であり、セイヨウアカネの Alum 媒染は古代染色中屈指のものである。古代バルシヤは羊毛を染め、中国古代では絹を染めた。

3.3 ニホンアカネの根皮には染色に褐色を与えるタンニン質の含有が多く、これを除くために上代日本では白米を用いて、熱い澱粉質に吸着させたと本実験結果より考察する。これは我が国の発見と思われる。

3.4 アカネ染色には椿灰汁による媒染は Alum 媒染に劣る。その理由は椿灰汁 $PH9.5 \sim 9.6$ は遊離アルカリは少ないが、塩基性の媒染剤であってタンニン質と結び易く、アカネ色素に紫色を与える金属根を含むからである。ニホンアカネの染色にも Alum 媒染が優れていることは実験結果の通りである。

3.5 延喜式のアカネ染めの復元を試みた結果「式内染鑑」の色見本はタンニン質の除去がなされていない、と考える。

3.6 周礼考工記の記事は頂門の一針であり、奈良朝期に応用されたと考え、絹の灰汁練りを取り入れた。

3.7 ニホンアカネの染液を抽出する際 $Ph=3.5$ の酢酸水で煮沸したのは色素配糖体の分解とタンニン質の抽出を目的とした。還元性物質の多いこの染液は捨て去るべきである。

3.8 ニホンアカネの能率良き染め方は、絹布をマルセル石鹼を用いて十分に精練し、Alum で媒染すればよい。

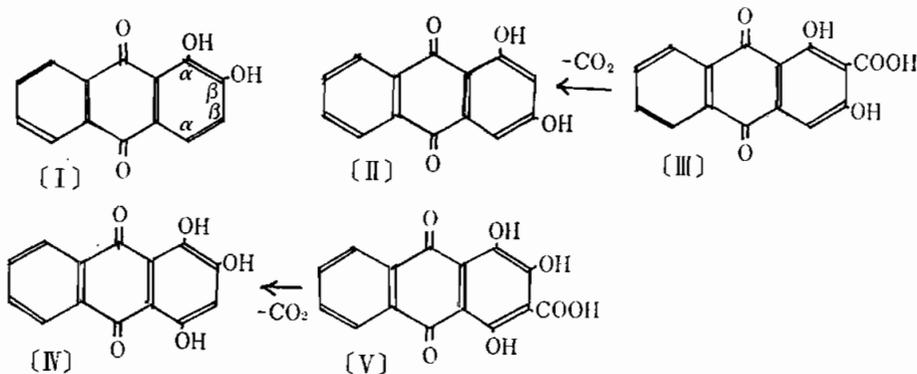


図16 ルビア系色素脱炭酸機構

3.9 セイヨウアカネの染色の主役は Alizarin [I] であることは明白である。ニホンアカネには緒言に記した Xanthopurpurin [II], munjistin [III], purpurin [IV],

psendopurpurin〔V〕が19Cに欧州の有機化学者によって発見されている。古来から採根したアカネは早く用いることを伝えているのは、学理的には、色素配糖体が根の死ぬのとともに分解して糖と色素に加水分解し、糖はタンニン酸と化合し、色素は脱炭酸によって図16の如く、〔V〕→〔Ⅳ〕、〔Ⅲ〕→〔Ⅱ〕に変わると考察される。

終りに臨み色彩測定に際し機器使用の便宜を与えられました住友化学工業株式会社大阪製造所色彩研究室 村田幸男課長に感謝の意を表します。さらに、京都大学人文科学研究 所 永田英正助教授より敦煌莫高窟の壁画についてご教示を戴き、本学図書館長上村幸次教授から家蔵の「周礼考工記」後漢、宋朝および清朝の校註書を貸与されました。厚く御礼を申し上げます。

文 献

1. A.G. Perkin, A.E. Everest "The natural organic colouring matters." London. (1918) p.23.
2. D.H. Soxhlet, "The art of dyeing and staining." London. (1902) p.31.
3. G. Graebe, C. Liebermann: Ann. Suppl., 7 257 (1870).
4. 吉田邦邦; "文明の十字路" 京都大学学術調査隊編, 平凡社, (1962) p.83.
5. 千非蘭 "中国画顔色的研究" 北京 (1955) p.7.
6. 古事記; 日本古典全書による.
7. 万葉集; 元暦本による.
8. 延喜式; 日本古典全書による.
9. 服部静夫, 下郡山正巳; "生体色素" 朝倉 (1967) p.106~134. S. Coffey, J. Van Alphen; "Rodds, Chemistry of carbon compound." vol. 3—B. (1956) p.1374~1422.
10. 後漢鄭玄註 "周礼, 卷第11, 冬官考工記第6".
11. 夏竦; 考古. (1972) 第2期. p.16.
12. 新井清, 大岩さつき, 井村三郎; 本誌 1 (1972) p.7.
新井清; 染色工業, 21 (1973) p.412.
13. L. Binyon; "Painting in the Far East" New York (1969) p.50.
14. 朽木文庫 "式内染鑑" 大阪府立図書館蔵.
15. 吉岡常雄; "天然染料の研究" 光村推古書院 (1974) p.12.
16. 上村六郎, 山崎勝弘; "増訂日本色名大鑑" 養徳社 (1948) p.12.
17. H. Molisch; "Mikrochemie der Pflanze." Jena (1923) p.236.
18. 柴田承二; 葉誌, 61 320 (1941).

Summary

Madder (*Rubia tinctorum*) is the root of a perennial Eastern plant, and used to be cultivated in Egypt and Persia. For most madder, wool must first be mordanted by means of Alum. Next silk dyeing was started in China. On the other hand, in Japan in the Far East, Akane (*R. cordifolia*) was used in the sixth century. It is relatively poor in colouring matter. For use in dye-works, the preliminary step was taken to remove impurities from the root of Akane by hot rice. *Camellia* ash juice was also used for mordant. In practice, this starch of hot rice well absorbs tannic salt from the root of Akane. Moreover, *Camellia* ash juice is required to remove sericin from silk, and then silk absorbs Aluminium from ash juice.