

古代染色の化学的研究

第12報 紫根染めの改良について

新 井 清*

Chemical Studies on Ancient Dyeing

XII. On the reformation methods of *Shikon Purple* dyeing.

Kiyoshi ARAI

1. 緒 言

本誌第1号に、古代紫根染めを報告¹⁾した。生絹布は櫓の灰汁中に浸漬されると、絹の表面からセリシンが溶出する。この事実は、灰汁を濃縮して、アルコールを注加し、得られた固体を水解の後に二次元クロマトグラフィーの結果、アミノ酸の組成から確認した。さらに、絹布は灰汁中からアルミナを吸着する事を証明し、生絹布は灰汁に漬ける期間中に、精練とアルミ媒染を完了するのである。古代中国人の英知である。この操作のあと、紫根から色素を湯で抽出した染液中に繰り返し、高温度にならぬ様に注意して、温浴染液に精練媒染した絹布を浸して染める。次の染めに当って、灰汁に布を漬けて絞って風乾してから染める。これを繰り返して、24回と25回の紫染布の反射率曲線が一致した。その染色は根気と日数のかかる仕事であった。したがって、飛鳥、奈良、平安朝と伝承された古法は江戸期には廃絶していた。江戸初期、慶安4年(1651)開板の「萬間書秘伝抄²⁾」には、櫓灰汁を下地として、紫根の薄紫に染め、紅で交染して灰汁で青味をつけて本紫としている。また似紫として、蘇枋を明礬で媒染している。同時代に中国で刊行された技術書「天工開物³⁾」の染色の記事にも、古代紫染めは忘れられて、蘇木を下地に染め、青礬を媒染剤に用いて紫に染めている。西洋古代紫は貝紫であり、古代エジプトでは“チリアン紫”として、テツボラ属のホネガイの発色分泌液から得た染液で布を染めていた。これは紫根よりも貴重な染料⁴⁾で、欧州でも廃絶した。その美しい赤紫に似せて、19世紀半ばまで、英国⁵⁾では絹布をスオウとノギンス・レッドの染液に助剤の樹脂を加えて熱浴中で赤く染め、金属塩で媒染していた。

わが国の古代染色を伝える纏まった文献は「延喜式」である。これに記載された色相に「深」「浅」を冠していることから、平安朝の「濃」「淡」の表現を用いず、奈良朝期の染色法をも踏襲していると解釈⁶⁾して、著者も復元しつつ、解明に努めてきた。すでに享保14年(1729)に徳川八代将軍吉宗が染色の復古を唱え、江戸城吹上御苑に染殿を開き、染工を集めて「延喜式」にもとずいての染色を行った。その成果を、「式内染鑑」と名付けて染色見本帳として後の証とした。《徳川実記⁷⁾》この「式内染鑑」に貼付した染布の色を、絵具をもって写した書物が数種伝わっている。その一つに、丹波福知山城主朽木昌綱

* 考古化学研究室(昭和58年9月30日受理)

の蔵書であった同名の「式内染鑑⁹⁾」の色相を検査すると、深染綾は $N_{15}B_{13}R_{17}$ 、浅染綾は $N_{14}B_7R_8$ 、深減染綾は $N_{15}R_9B_8$ の ICI colour Atlas⁹⁾ の値を得た。N数値は大きく灰色調で相当量を占めていた。著色顔料の変化を考慮しても鮮やかな紫ではない。現在、奈良朝、平安朝期に染色された紫色の絹織物も 1000~1200 年を越える歳月を経て、次第に繊維の傷み、変色が認められる。その補修と復元も古法の踏襲は上述の如く容易ではない。染色料の紫根を用いて、短日時に美しい染色を行うことが出来れば、補修と復元も可能である。古法の絹布の精練は現在ではマルセル石鹼があり、媒染剤の適当なのを選べば解決できる。染色は溶媒としての湯では色素の一部が抽出されるのみで能率が悪い。これが障害になっているから、色素がよく溶ける有機溶媒に溶かし、そのまま染着することが可能であるか？また、水溶性なれば加温染色もできる。メタノールで色素を抽出し希酢酸水を加えて、染色¹⁰⁾し、アルコールで抽出し、水溶液で加温染色する試みが報じられている。¹¹⁾ 著者は椿灰汁の成分を精査し、これに替る媒染剤を見出すこと、有機溶媒を用いて抽出し、冷染によって灰色調の小さく美しい赤紫と青紫の色調の染布を得るために、この研究に着手した。

2. 実 験

2.1 材料

2.1.1 試験布

絹布は上代から使われている Bombyx 属の家蚕絹糸で織ったものを用いた。これは灰汁練りによって精練と媒染を既報⁹⁾のごとく行った。なお現在の製品である越後紬と麻布および木綿布は、ともに使用前に煮沸水中に5分間浸し、洗浄して絞り、風乾した。

2.1.2 紫根

南部産(昭和57年採取)紫根を用いた。帯赤紫色で特有の香気がある。これをミキサーを使って細粉として用いた。(水分=11.93% 灰分=14.97%, ベンゼン可溶分=2.30%)

2.1.3 椿汁

学園内の雑木林中のヤマツバキの葉を昭和58年7月初旬に採取し、炎天下に乾燥し、褐色になった葉を既報⁹⁾の如く古式によって灰化した。

2.1.4 椿灰汁

熱湯をもって椿灰から灰汁を抽出した。冷後に濾過し、清澄の飽和溶液を用いた。

PH=9.80.

2.1.5 金属塩媒染液

古代から伝承された椿灰汁に替えて、灰汁成分を参考にして下記の金属塩媒染液を作る。10g. $NaAlO_2$ アルミン酸ソーダと 2g. Na_2SiO_3 珪酸ソーダを含む水溶液を造り、1000 ml とする。この液を原液としてストックした。液の PH はシエーレンゼン氏標準液¹²⁾の磷酸第一カリ KH_2PO_4 溶液で調節した。また必要に応じて、著者が既往の研究に用いた2価および3価の金属塩をこれに添加した。

2.1.6 没食子酸媒染液

没食子酸の1%水溶液を作り、色素の媒染と固定剤として用いる。

2.1.7 明礬水溶液

和紙の染色のため、1%カリ明礬水溶液を調製する。いわゆる礬水(どうさ)引きは媒染を兼ねる効がある。

2.1.8 酢酸

化学用の酢酸を適宜蒸溜水で稀め pH を調節して用いた。

2.2 紫根の色素抽出

2.1.2の紫根粉末 10.0g (風乾品) を容量 1000 ml の丸底フラスコに投入し、メタノール・アセトン混液 (4 : 1) 350 ml 注加して、ゆるやかに、かきませ一夜置く、翌朝、濾過し濃赤色の紫根溶液を染色原液とする。残渣=8.70g,

2.3 紫加温染色実験

2.3.1 絹布の灰汁練り

シコン色素の吸着を増すため絹布の灰汁練り (精練とアルミナの吸着) を行う。300 ml のビーカーに 2.1.2 の飽和灰汁 50 ml を等量の蒸溜水で薄めて入れる。沸とうウォーターバス中にビーカーを保ち、生絹布 10×30 cm を灰汁中に没し、時々かきませ 1 時間後に取出して水洗する。新たな灰汁液中に常温で一夜浸漬し、翌日風乾して染色試験に供した。

2.3.2 麻布と木綿布の灰汁漬け

麻布と木綿布は、それぞれ 10×30 cm に切断し、80°C に加温した灰汁液に浸漬し、そのまま放冷し一夜を置く。翌朝液中より取出す。そのまま固く絞って風乾した。

2.3.3 灰汁練り絹布の染色

ホーロー引きの小型染浴皿 (容量 300 ml) をウォーターバス中に浸し浴温を 50°C に保つ。2.2 のシコン染液 100 ml と稀酢酸 50 ml を混ぜて浴皿に入れる、液の PH=5.0 とする。この染浴中に 2.3.1 の絹布を繰り入れて没し、均一に染まる様に配慮して 20 分間染色する。染布を固く絞って拡げ、灰汁液 (1 : 1) に浸す。5 分後引上げて絞る。先端から 10 cm ところに鉏を入れ 10×10 cm の布を切り放ち、これを水洗して風乾する。残余の布は浴温を 60°C に上げ、染液 20 ml を追加した染浴中に没し、15 分間染色を重ねてから取出す。固く絞り拡げて、2.1.6 没食酸液中に 3 分間漬ける。絞って風乾の前に布を切半し、片方は水洗した後風乾する。残った染布は 3 度目の染色を行なう。有機溶媒は揮発するので再び染液 20 ml を補充し、温浴を 70°C に上げる。染色は 10 分間、赤紫色の染布は絞って灰汁液中に浸すと青紫色に変化する。5 分間漬けて絞り水洗する。こうして三段階の染布が得られた。

2.3.4 麻布および木綿布の染色

2.3.2 の麻布と木綿布は 10×30 cm にそれぞれ切断してある。灰汁漬けをした布は、絹の染色と同一の条件を以て行う。10×10 cm の三段階の染色布を、おのおの 3 枚づつを得た。

2.4 反射率曲線と測色値¹³⁾

2.4.1 絹布の反射率曲線と測色値

2.3.3 と 2.3.4 の染布は Macbeth 社 MS-2000, Spectro-Photometer と自動記録装置の連動によって、380~700 nm の反射率曲線を描き出す。さらに、C. I. E 標準光 D65 のもとに 2° 視野のデーターを打ち出した。x および y 値から大型色度座標図によって λ_D の位置を求め、Pe (%) を算出した。Fig. 1 は絹布の反射率曲線であり、Table 1 はその測色値である。その反射率曲線は染布 1 で古法による染色 15 回のそれと同一であり、染布 2 は染色 20 回に当る。染布 3 は 550~600 nm 付近の W 型の谷が平坦となって美しい深紫となった事を示している。Table 1 の測色値は 557.7 C で、これを証明する。

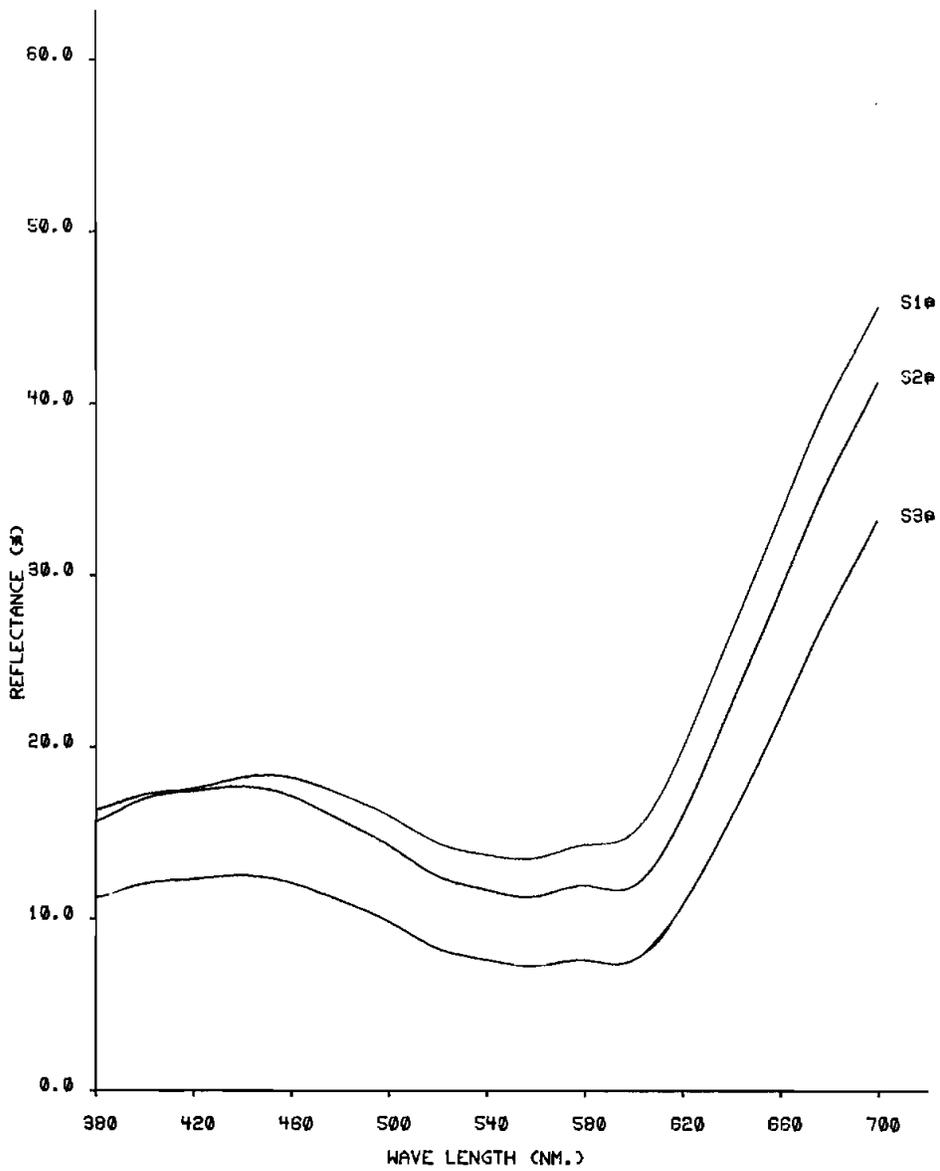


Fig. 1. 絹染布の反射率曲線

Table 1 Silk hot dyeing Cloth

| | X | Y | Z | x | y | λ_D | P(%) |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| S I | 16.35 | 15.49 | 19.34 | 0.319 | 0.303 | 550.3C | 5.83 |
| S II | 13.92 | 13.18 | 18.42 | 0.306 | 0.289 | 561.4C | 8.26 |
| S III | 9.36 | 8.74 | 12.98 | 0.301 | 0.281 | 557.7C | 14.78 |

2.4.2 麻布の反射率曲線と測色値

2.3.4 の麻布の反射率曲線は Fig. 2 に示され、Table 2 はその測色値である。Fig 2 の反射率曲線は Fig 1 と同じ様に染色回数が増すにつれて紫の色相が深くなること、明らかでW型の谷が平になって行く。Table 2 の Pe (%) も回を重ねるにつれて増加している。

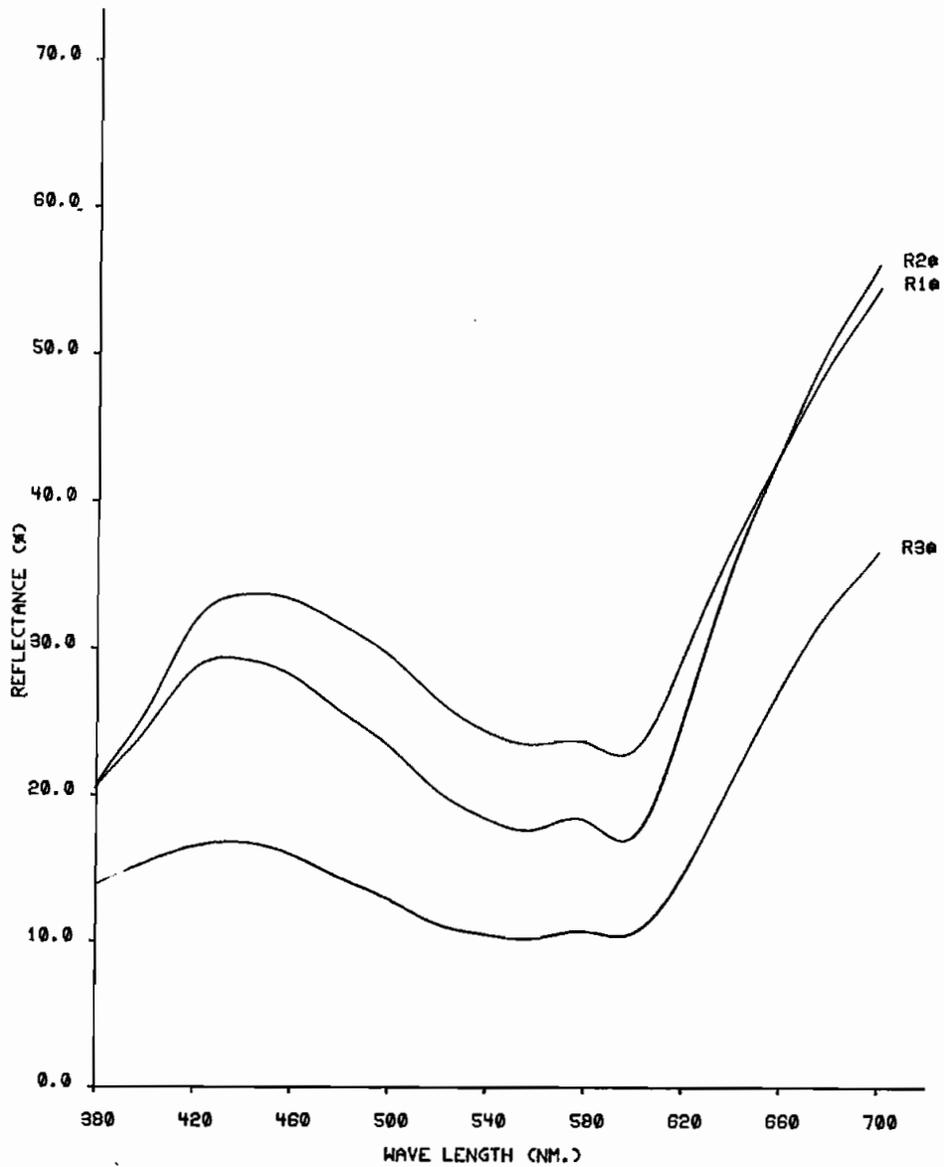


Fig. 2. 麻染布の反射率曲線

Table 2 Ramie hot dyeing Cloth

| | X | Y | Z | x | y | λ_D | Pe(%) |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| R I | 26.49 | 25.57 | 31.15 | 0.318 | 0.307 | 505.0 C | 7.77 |
| R II | 16.65 | 15.58 | 24.86 | 0.292 | 0.273 | 563.6 C | 15.91 |
| R III | 18.10 | 17.15 | 24.87 | 0.301 | 0.285 | 555.4 C | 12.39 |

2.4.3 木綿布の反射率曲線と測色値

2.3.4 の染色木綿布の反射率曲線が Fig. 3 であり、測色値は Table 3 である。Fig 3 の反射率曲線は3段階の染布が回を重ねる程反射率が小さくなり、3段に示されるが、W型の谷が最後まで残って、絹や麻に較べて染着が深い事が示される。Table 3 の測色値は Pe (%) の値は小さい。

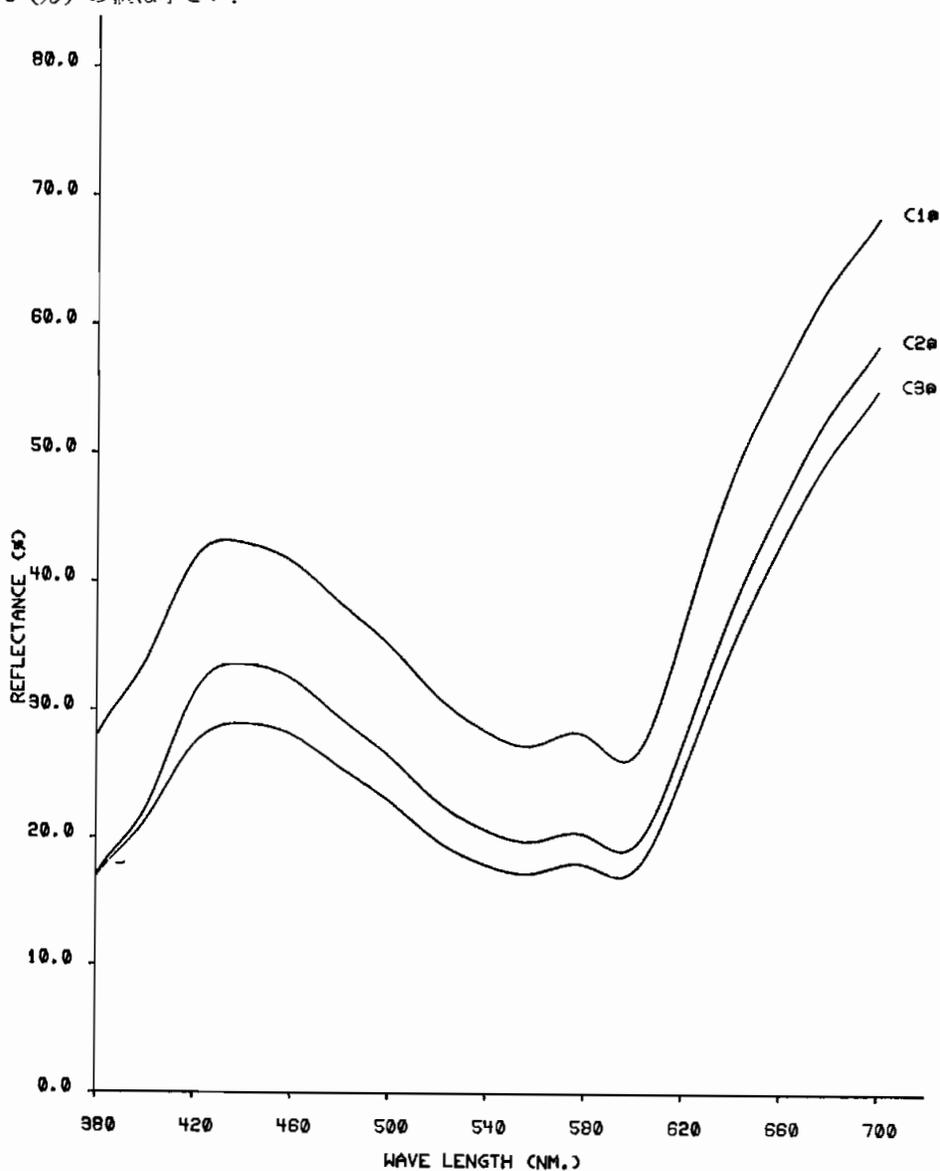


Fig. 3. 木綿染布の反射率曲線

Table 3 Cotton hot dyeing Cloth

| | X | Y | Z | x | y | λ_D | Pe(%) |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| C I | 32.05 | 31.28 | 49.60 | 0.294 | 0.290 | 572.3C | 9.49 |
| C II | 24.07 | 23.18 | 34.38 | 0.295 | 0.284 | 571.2C | 10.71 |
| C III | 21.42 | 20.40 | 29.80 | 0.299 | 0.285 | 564.7C | 9.77 |

2.5 紫常温染色実験

2.5.1 絹布、麻布および木綿布の金属塩媒染

500 ml のビーカーに 2.1.5 の金属塩媒染原液を 150 ml 入れる。磷酸第一カリ KH_2PO_4 溶液を加えて弱いアルカリ性とし、酢酸を滴下して $\text{PH}=6.0$ とする。この液をウォーターバス浴上で 80°C に温ため、 $10\times 30\text{ cm}$ の3種の布を漬けて30分間媒染し、取り出して固く絞って風乾する。続いて放冷したビーカー中の液中へ再び3種の布を漬けて15分間保つ。風乾して3度媒染液に常温で浸すことと同じく15分。取り出し固く絞り風乾して湿り気のあるうちに染液中に繰り入れて染色に移す。

2.5.2 絹布の常温染色

直径 15 cm のシャーレに 2.1.2 の染色原液を 200 ml 入れる。2.5.1 の媒染絹布 $10\times 30\text{ cm}$ を液中へS状に繰り入れる。ときどき引き上げ風に当て液中に浸す。30分後引き上げて乾かす。溶媒はすぐ揮発する。染布を 2.1.6 の没食子酸媒染液に5分間漬けて後、固く絞り先端から 10 cm のところを直角に切り、 $10\times 10\text{ cm}$ の染布は水洗して風乾する。残余の布は湿り気のあるうちに、再びシャーレの染液中に漬けて、ときどき風に当て液中に漬けて2度目の染色を15分間おこなう。次に風乾して 2.5.1 の金属塩媒染液に5分間浸してから、絞って拵げ $10\times 10\text{ cm}$ の布を両断する。片方は水洗し風乾し、一方は染液中に浸し3度目の染色をする。15分間漬けてから取出し乾くと、すぐ磷酸第一カリで $\text{PH}=8.5$ に調節した 2.1.5 の金属媒染液に浸し、ゆり動かして、布が深紫色を深める具合を見つ、適当のときに引き上げて流水中で洗い、絞り風乾した。

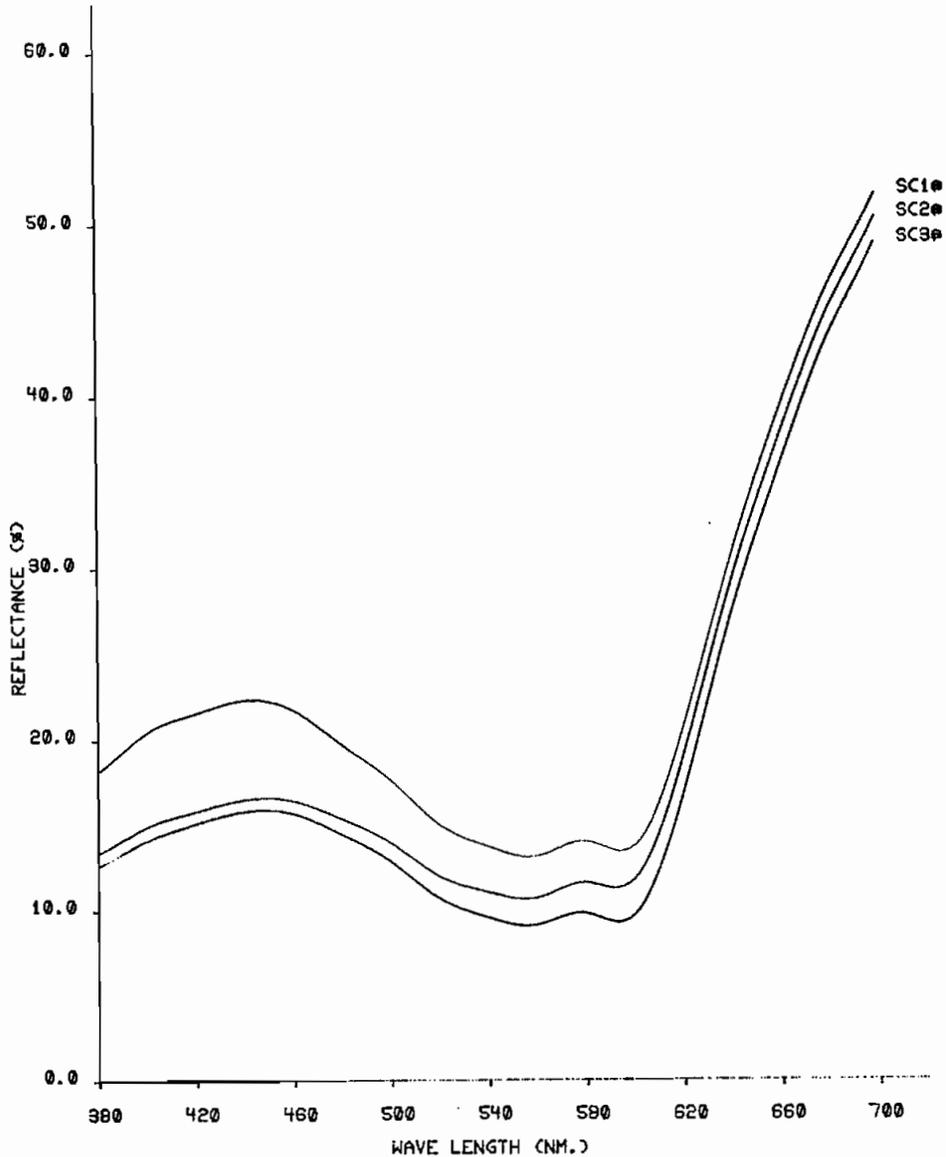
2.5.3 麻布と木綿布の常温染色

2.51 の処理をした麻布と木綿布は 2.5.2 の絹布の染色と同じに操作する。 $10\times 10\text{ cm}$ の3段階の染色布が、2種類3枚づつが得られた。

2.6 常温染布の反射率曲線と測色値

2.6.1 絹布の反射率曲線と測色値

2.5.2 の越後紬の染布は赤紫から青紫へ、階調をなしている。Fig 4 の反射率曲線は、これを如実に見せてW型の谷が反射率の減少と平行である。Table 4 の測色値は P_e (%) が冷温染色では、加熱染色のそれより平均して高く色相が美しい。



4Fig. 4. 絹染布 (冷染) の反射率曲線

Table 4 Silk Cold dyeing Cloth

| | Y | X | Z | x | y | λ_D | Pe(%) |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| S C 1 | 17.26 | 16.00 | 23.18 | 0.306 | 0.284 | 559.8 C | 11.97 |
| S C 2 | 14.60 | 13.23 | 17.45 | 0.322 | 0.292 | 531.3 C | 13.54 |
| S C 3 | 13.02 | 11.69 | 16.63 | 0.315 | 0.283 | 548.6 C | 14.42 |

2.6.2 麻布の反射率曲線と測色値

2.5.3 の麻染布の反射率曲線を Fig. 5 に、その測色値を Table 5 にかかげた。図の RCI の Curve は上部に離れ、RC 2 と RC 3 の Curve は近接している。Fig 4 と同

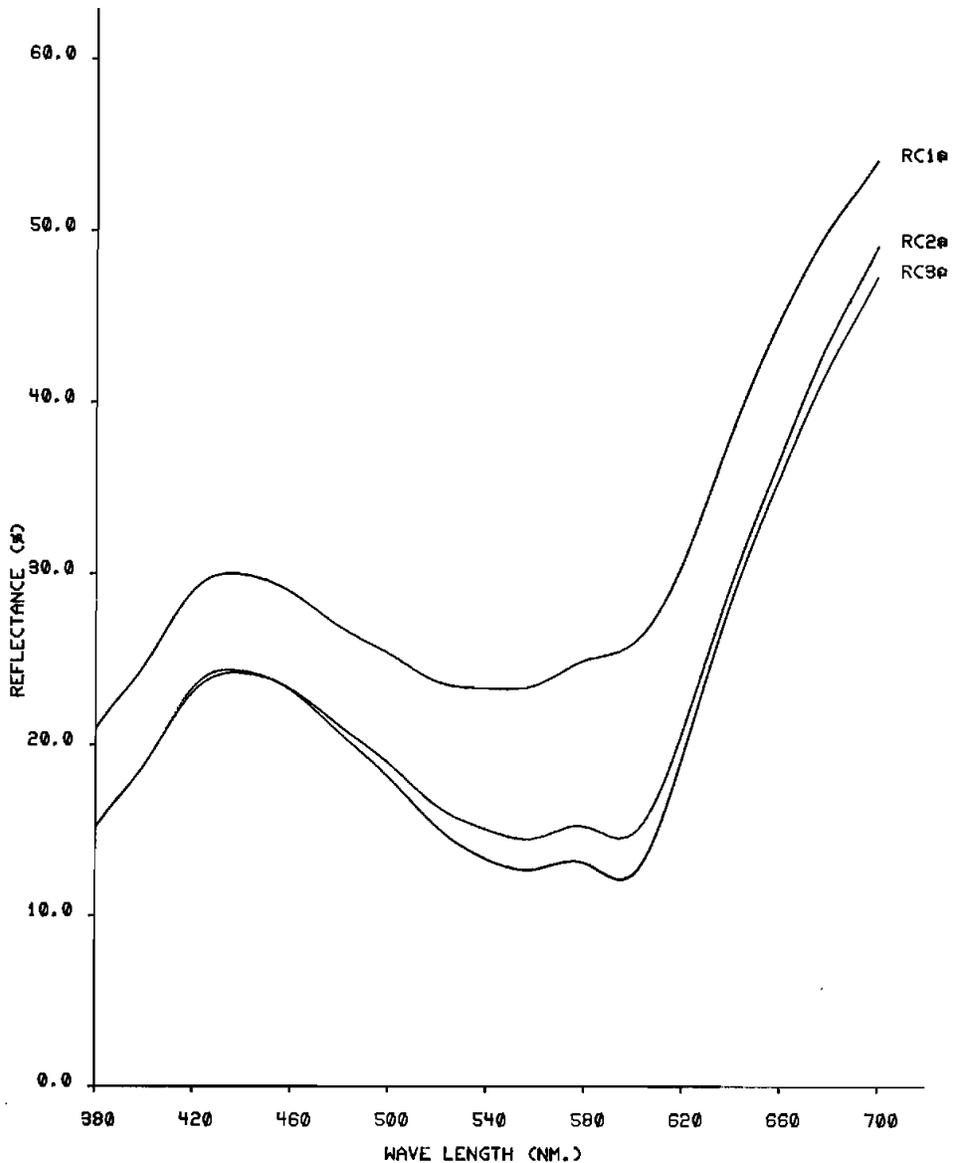


Fig. 5. 麻染布（冷染）の反射率曲線

じ傾向を示している。Table 5 の Pe (%) も絹と似ており、加温染色の染布より高く、色調も冴えている。

Table 5 Ramie Cold dyeing Cloth

| | X | Y | Z | x | y | λ_D | Pe (%) |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|----------|
| R C 1 | 26.49 | 25.57 | 31.15 | 0.318 | 0.307 | 505.0 C | 7.77 |
| R C 2 | 18.10 | 17.15 | 24.87 | 0.301 | 0.285 | 555.4 C | 12.39 |
| R C 3 | 16.65 | 15.58 | 24.80 | 0.292 | 0.273 | 563.6 C | 15.91 |

2.6.3 木綿布の反射率曲線と測色値

2.5.3 の木綿染布の反射率曲線を示す Fig. 6 は曲線の位置が高く、絹布や麻布のそれ

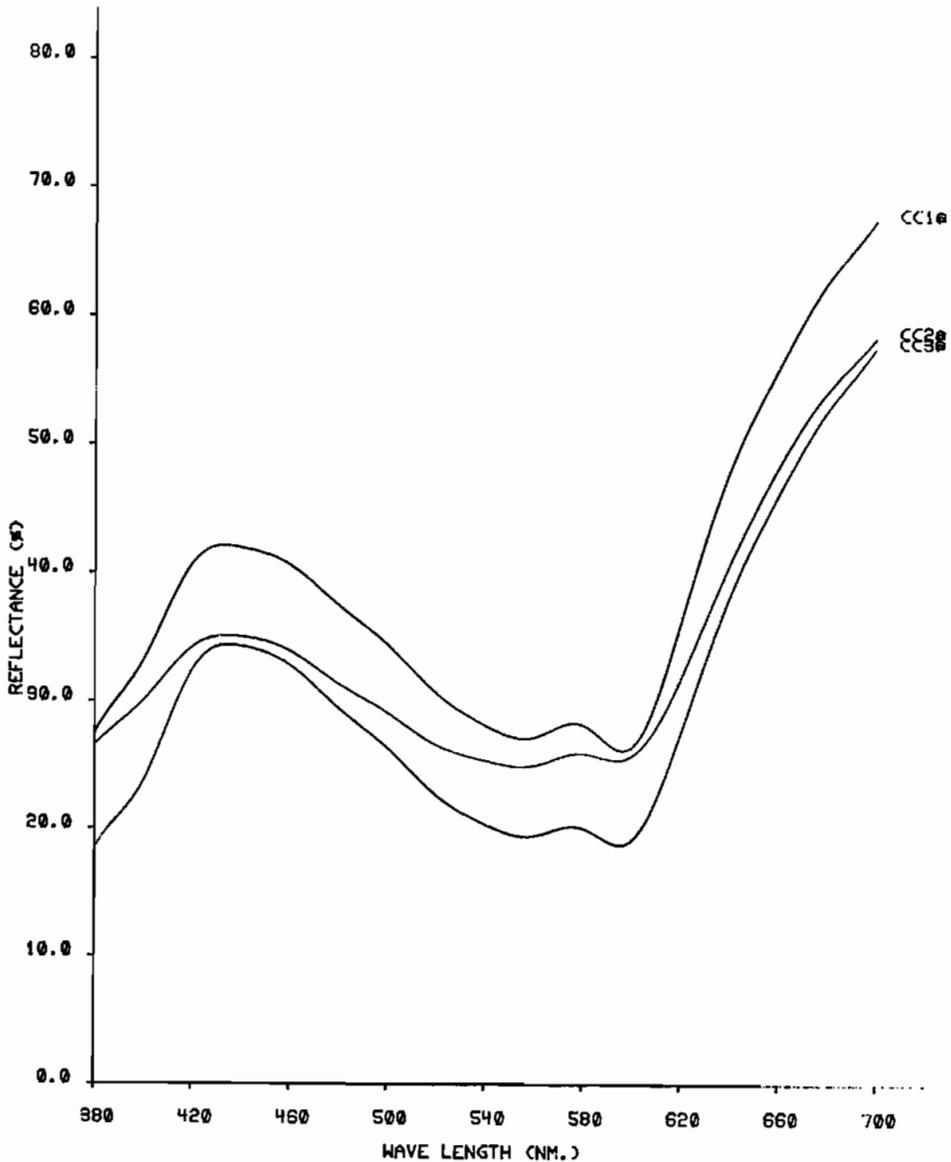


Fig. 6. 木綿染布 (冷染) の反射率曲線

と較べて染着力の低いことが判明する。Table 6 の測色値の Pe (%) も小さい。室町期に輸入された綿布は、江戸期に南部地方で布に豆汁（ごじる）を吸着させて、紫根染めを行った。`南部紫、`の名を今に留めている。

Table 6 Cotton Cold dyeing Cloth

| | X | Y | Z | x | y | λ_D | Pe (%) |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------|
| CC 1 | 31.77 | 30.99 | 43.53 | 0.299 | 0.292 | 570.6C | 6.77 |
| CC 2 | 28.29 | 27.61 | 36.48 | 0.306 | 0.299 | 564.0C | 6.20 |
| CC 3 | 24.04 | 23.01 | 35.00 | 0.293 | 0.280 | 570.6C | 9.35 |

2.7 和紙の染色

2.7.1 明礬媒染

直径 12 cm のペトリ皿に 2.1.7 の明礬水溶液の 30 ml を入れる。常温で、10×10 cm の楮（こうぞ）和紙（A＝楮精白に灰汁煮きをしないもの、B＝楮精白に灰汁煮を行ったもの）AとBの2枚を浸す。気泡の付着せぬ様に、注意して竹製ピンセットを用いて、紙をとどき裏がへしムラ染めを防ぐ。5分間漬けて引上げ1枚ずつ吊して風乾した。さらに再びペトリ皿に戻して5分間明礬水溶液中に浸してから引上げて風乾した。

2.7.2 染色

直径 12 cm の乾いたペトリ皿に 2.2 のシコン色素抽出液 40 ml を入れる。これへ、2.1.7 の礬水引きをしたAとBの和紙を浸し、注意深く染色する。30分漬けた後、雫（しづく）を切り、そのまま吊して湿り気のあるうちに、2.1.5 の金属媒染液を PH=9.0 に調節した液を入れ直径 12 cm のペトリ皿中に移し、赤紫から青紫に変化するまで媒染仕上げをする。次に数秒間、水中をくぐらせて風乾した。

2.7.3 染色紙の反射率曲線と測色値

楮和紙AとBの浸し染め処理の反射率曲線を Fig. 7 にその測色値を Table 7 に示す。AとBの反射率曲線はAが上部にBは下部に位置し、Bのそれは Fig. 6 の RC 3 の Curve に類似している。 $\lambda_D=56.2\text{ C}$ を示してAより Pe (%) 値が高く色相も美しい深紫である。同じ条件で、媒染と染色を試みての結果はBの灰汁煮きに帰因すると思われる。

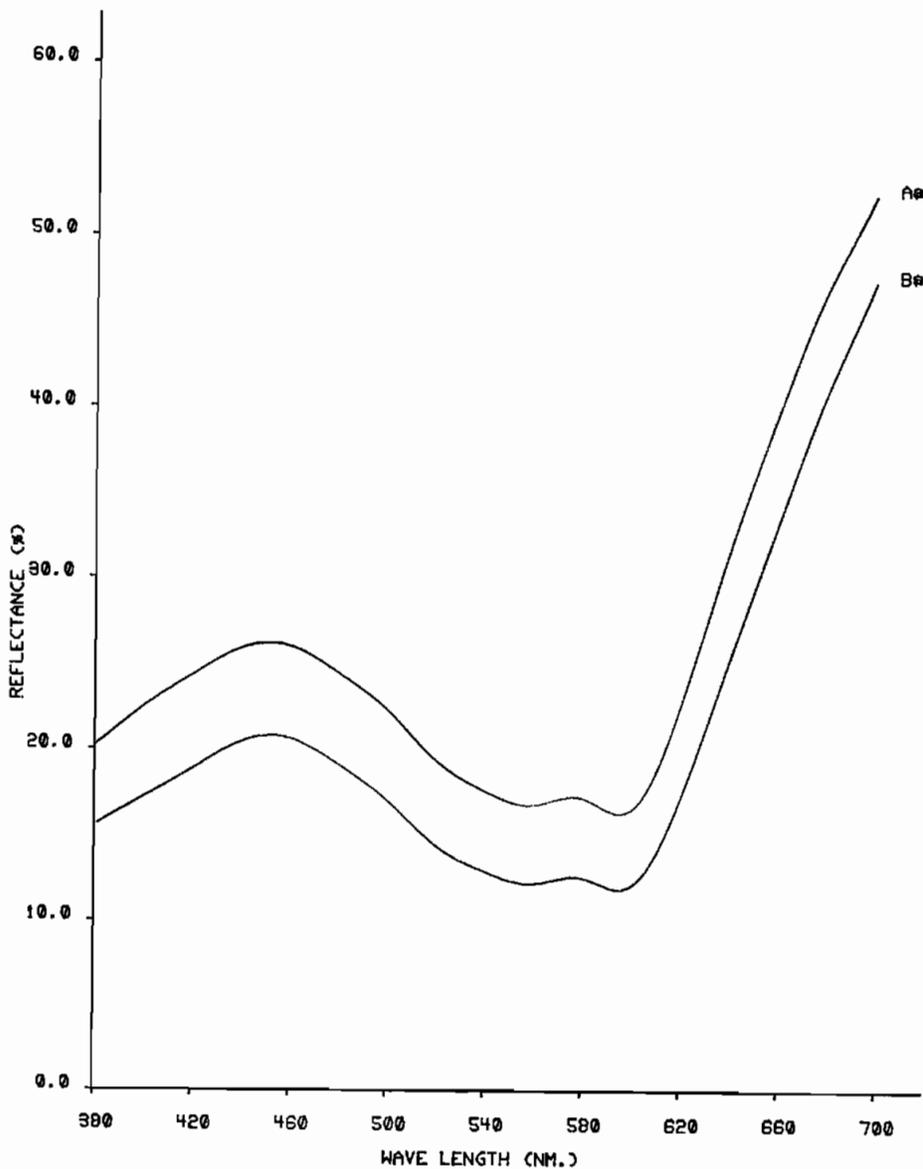


Fig. 7. 染和紙の反射率曲線

Table 7 Japanese Paper Cold dyeing Data

| | X | Y | Z | x | y | λ_D | Pe (%) |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------|
| A | 20.02 | 19.55 | 27.37 | 0.299 | 0.292 | 561.9 C | 9.60 |
| B | 15.27 | 14.67 | 21.15 | 0.297 | 0.285 | 564.2 C | 10.85 |

3. 実験結果と考察

3.1 紫根色素の抽出について

シコン紫染めは古代中国において創始された。その色素の抽出に湯が用いられたが、わが国においても、これを踏襲し飛鳥朝から近代に及んだ。色素の抽出量は少なく、染色に日数が多くかかり、古法は次第にすたった。シコン色素はベンゼンで最も多く2.30%抽出される。ベンゼンは水と混合せず、色素を水液に移すのに困難がある。メタノール、エタノールの様なCの数の少ない脂肪属アルコール類に色素は溶け、水に移すことは安易である。筆者は抽出効果が大きく、蛋白繊維に滲透吸着する溶媒としてメタノールとアセトンの混合液を選んだ。これによって有機溶媒による常温染色法を開発した。

3.2 媒染剤について

古代から用いられた椿灰汁は天然染料の優れた媒染剤であり、生絹はこれによって精練と同時にアルミナを吸着することも筆者は証明しそいる。2.1.5の金属塩染液は灰汁成分の分析値を参考にして調製したものである。PHの調節に用いる磷酸第一カリと磷酸第二ソーダは灰汁中に存在する K^+ イオン、 PO_4^{3-} イオンを考慮して用いている。紫染め媒染剤として灰汁と同じ効力があつた。この媒染液は、アルミン酸ソーダと珪酸ソーダの分量を加減(葉灰汁の成分を考慮し珪酸塩の作用を強化)して紅染めに利用できる。

2.1.6の没食子酸媒染剤は常温染色には不可欠であつて、有色のタンニンは色相を悪化する。

3.3 染色について

シコンは紫根色素の主成分であり、酸性では赤色を増しアルカリ性では青変する性質がある。椿灰汁の飽和溶液はPH 9.5~9.8であつて、アルミニウムのイオンを含み、これが重要な媒染作用をして深紫に染着する。シコン抽出液はアルカリ性が強いと変質するのでPH=9.8を越えてはならない。酸性側ではPH=5.0付近においても80°C付近までは安全である。加温染色は90°Cを越えると、時間の過ぎると共に、染液が青黒くなって、美しい作品は望めないのである。染色の仕上げの媒染剤のPHは特に注意が必要である。濾紙片に染液を付けて、PH=10のアルカリ性の液に浸すと、濾紙の色は青黒く一変する。和紙の染色はすべて常温染色であつて、青紫色を得る最後の媒染処理に注意が肝要である。

金属塩媒染剤の使用の巧拙が染布の着色に影響する。この方法の特色は、使用した有機溶剤が減圧蒸溜によって、その過半が回収される。

終りに臨み、色彩測定は、住友化学工業株式会社大阪製造所、色彩研究室において行った。本研究の開始当時から、10数年に亘る、ご援助を戴きました村田幸男課長に厚く感謝の意を表します。

文 献

1. 新井清, 大岩さつき, 井村三郎; 本誌1 (1972) p. 1
2. 著者不詳; “万聞書秘伝抄” 小型木版本 (1651)
3. 宋応星; “天工開物” 卷上彰施第三卷 (1637)
4. A. G. Perkin, A. E. Everest; “The Natural Organic Colouring matters” London (1915) p, 528

5. W. Mackenzie (Printed for Author) "Dyer and colour maker's companion" Glasgow. (1849) No. 115.
6. 新井清；染色工業21 (1973) p. 412~423.
7. 成島司直編；“徳川実記”有徳院殿御実記附録. 卷十七.
8. 朽木文庫本；“式内染鑑”大阪府立図書館蔵.
9. "The I.C.I Colour Atlas" London (1971).
10. 吉岡常雄；“天然染料の研究”推古書院 (1974)
11. 高橋誠一郎；染織と生活 1 染色と生活社 (1973)
12. P, Rona；"Praktikum der Physiologischen chemie Berlin (1926) S. 56.
13. 村田幸男；“工業測色学”纖維社 (1968) p. 130

要記；本論文の紫根有機溶媒による常温染色法は，奈良大学当局が目下特許申請中である。

Summary

Shikon Purpule dyeing-famous as *murasakizone*-is one of the most difficult of Oriental dye methods. Before dyeing, silk cloths were immersed in an aqueous solution of Camellia ash and dried in air. These operation were repeated, and after the fine cloths is twentieth dye continue to appere deep blue plurpule colour.

The present author finally dyed up in the rapid method as described in this paper.

This method employs an Artificial mordant and Methanol-acetone (4:1) solvent.