

古代染色の化学的研究

第1報 古代紫染について(予報)

新井 清*・大岩さつき*・井村三郎

Chemical Studies on Ancient Dyeing

I. On the shikon purples of ancient

(Preliminary)

Kiyoshi ARAI, Satsuki OHIWA and Saburo IMURA

(1972年9月25日受理)

1 緒 言

洋の東西を問わず、古代文明を築いた民族は紫を高貴の色に選び、紫色の服装は帝王と貴族の専有するところであった。古代エジプトでは“チリアン紫”として知られているフェニキヤ産のテツボラ属のホネガイの発色分泌液から得た染料をもって布を紫に染めた。貴重な染料であって、近代の方法をもって処理してさえ、貝の12,000個から1.4gの染料が得られるに過ぎないと Perkin¹⁾ は記載している。

この染料は20世紀に入って Friedländer²⁾ によって主成分は 6:6' Dibromo-indigotin と決定された。

東洋の古代紫は、ムラサキ科に属する多年生草本ムラサキ *Lithospermum erythrorhizon* の根部、いわゆる紫根(しこん)を天然染料として布地を染めた。紫根が染料、医薬としての歴史は古代中国に始まる。中国北部、朝鮮および日本に広く分布³⁾ していた植物なのでわが国へはその染料技術が大陸より半島を経て渡来したものであろう。万葉集⁴⁾ に次の歌がそれを物語っている。

辛人之衣染云紫之情染而所思鴨(569)なお、「紫の根延ふ」(1825)「紫は根をかも」(3500)は松田修⁵⁾ の指摘するように紫根が染料に用いられたので当時の人びとの関心を表わしたものである。

さらに万葉集には

紫者灰指物曾海石榴市之八十街余相児哉誰(3101)が知られている。

「紫は灰指すものぞ」—武田祐吉⁶⁾ の解くところに拠ると「ムラサキ草の根のしぼり汁に灰をまぜて紫色の染料を得る。その灰は樺の灰をよしとするのでツバイチを引き出す縁とする」この歌は樺の灰を紫染の媒染剤(mordant)としたことを証する日本最古の文字である。上代より奈良朝までの紫染について染色方法の詳細は知られていない。平安朝に至って延喜式⁷⁾ に染色の記事が表われる。縫殿寮において官用衣服地の染色であって、「深紫綾一疋、紫草卅斤、酢二升、灰三石、薪三百六十斤」とある。内蔵寮雑染の部にも、布生地、薪、灰、酢、蘘、染桶、杓の数など必要器材が列記されて最後に「右毎年貳月一日至五月卅日依件染畢云々」とあって、深淺の紫染に紫草一万五千四百卅斤を用いて丸四ヶ月、男女六人で紫染をなしたことが判明している。なお六月から八月までの3ヶ

* 自然科学研究室

月は茜染や黄蘗、苳安草を用いての染色であるが、紫染に日数がかかるのは灰汁処理作業の久しきに亘り、染色にも染め重ねるためであろう。紫染のように王朝時代からの古式の染色技術は時代を経るにしたがって、手数のかかるものは次第に忘れ去られた。江戸初期、慶安四年(1651)開板の「萬聞書秘伝抄⁸⁾」には①ほんむらさきのそめようの事と題しての記述には椿の灰を下地として紫根で薄紫に染め、紅で交染(こうせん)して、椿の灰で青味を付けている。②にせむらさきそめようの事。の項では蘇枋を明礬で媒染している。同時代に中国において刊行された「天工開物」⁹⁾においても、古代紫染は忘れられ、蘇木を下地として青礬を媒染剤に用いて紫染となしている。享保14年に至って、徳川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、延喜式にたがわぬ様に染めることを命じた。延喜式通りの染色に成功した成果を「式内染鑑」と名づけて染色見本帖として後の証としたことが「徳川実記」中¹⁰⁾に見えている。この「式内染鑑」に貼布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おり、丹波福知山城主朽木昌綱の蔵書であった朽木文庫本に同名の「式内染鑑」¹¹⁾がある。これを見ると深紫以下紫染4種の色が判明する。その材料の記載は延喜式と同様である。狩谷核斎の研究¹²⁾によると延喜の升目は唐制であって江戸時代の本邦の升目と大きい違いがあるが、延喜の升目を踏襲して復古を成し遂げたものであろうか。文政9年(1826)下野国黒羽藩主大関増業¹³⁾は「機織彙編」五巻を著わし、その巻の二において「紫色染方」の項に復古の方法を記した。灰媒染による紫根染めであるが布の灰汁漬けには及んでいない。上村六郎¹⁴⁾によれば「茜染や紫染は灰汁の中で何十回となく処理して、しかも染液の中でも何回か処理する。それではじめてあの深味のある色が出てくる」と記し古代紫染の根気のいる染色であることを述べている。さらに「紫染は染色の際に熱をかけると変色するので普通60度位で染色を行なっている。温度をあげると染料が分解されて染めあがる色が赤味を持った紫にならないで青黒い暗い色に変わって行く」と語り、灰汁と醋で発色を調節する苦心をも記している。黒田チカ¹⁵⁾によって紫根の紫色素は単離され、その融点は148°C付近であって熱湯で分解されない。恐らく混在するタンニン酸によって天然染料では変色が起ると考えられる。椿の灰はアルミニウム分が多く遊離アルカリが少ないことは従来から知られている。灰汁の中に漬けることを何十回も繰返すのは何を意味するか、染着を重ねることも布に吸着する染料の重量増加を追えばそのリミットも判明するのではないか。古代紫染はも早や経済的には成立しない染色法であり一部の工芸家が余裕をもって行なっているものであるが、その染色法には上述の様な疑問点を残している。著者らは奈良の地に学ぶ由縁(ゆかり)をえて、古代技術に関心と興味を覚え古代染色の研究を志した。古代人の経験を積み重ねた上に得た技術の底に在る学理を探る目的である。

2. 実 験

2.1 試 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絹布を用いた。なお木綿は上代日本には輸入されておらないが天竺未晒木綿を絹と併用した。

2.1.2 紫根: 南部産紫根(昭和46年採取)を用いた。帯赤紫色、特有の香気を有するものである。水分=11.87% 灰分=15.23% ベンゼン可溶分=2.34%。

2.1.3 椿灰: 日本在米種の山椿の葉を選んで下記の古法にしたがって灰化した。

椿葉の採集: 昭和46年8月28日、午前8時~10時、高知県土佐清水市下川口町坂井地区の雑木林の傾斜25°の山腹において椿の若木(年輪20年)を切倒し小枝にして椿葉を得た。

樺葉の灰化：小枝の樺葉を平地に運びブリキ板上に日光の直射下に乾燥さす。ときどき葉を混ぜかえし十分に日光に晒す。葉は緑色を失って淡い茶色となる。約7時間風乾したのち、乾燥した杉葉で親火を作り、火勢が著しくなった時に、火の上に樺葉をのせて燃やす。燃やしながら火の中心をずらせて樺葉を次々に灰化させる。杉葉は灰となっても葉の形状を崩さず、樺の灰と容易に分離できた。放冷後、樺灰を採取し研究室に持帰った。

2.1.4 樺灰汁：分析ならびに媒染用の灰汁は飽和水溶液を用いた。分析試料は風乾樺灰（水分＝8.62%）を10.0g採り1L.ビーカーに移し300mlの蒸溜水を加え、アスベスト板上で液を沸とうさせ、かきまぜながら10分間保ち上澄液を decantation し、三度この操作を繰返し上澄液を合わせて放冷する。翌日、この液を1L.メスフラスコに濾過しつゝ入れ、濾紙上に残渣となった灰を洗浄して1Lとした。

2.2 試料の分析：A.O.A.C.¹⁶⁾法に準じて行ない、樺灰は水分遊離の試料として濃塩酸（比重1.15）で処理し、残渣を焼灼法によりSiO₂を秤量し、濾液から系統的に重量法をもって定量した。塩酸浸出液中に溶存したケイ酸は濃硝酸を加えて蒸発乾涸し、再び濃塩酸を注加して生じた残渣をSiO₂に加算した。

樺灰汁の分析は一定量を採り蒸発乾涸して溶存固形物として濃塩酸分解を行ない、一部は一定量をピペットアウトして容量法ならびに比色法をもって分析を行なった。アルカリ定量を容量法により、鉄およびアルミニウムは比色法によっている。

2.2.1 樺灰ならびに樺灰汁の分析結果を第1表に示す。

2.3 灰汁漬け：古代紫染の前処理作業として絹生地を灰汁漬けを行なう。

第2表 灰汁漬けによる試験布の重量変化

	樺灰(%)	樺灰汁(%)
K ₂ O	30.82	19.85
Na ₂ O	3.96	10.13
CaO	10.59	0.48
MgO	4.33	0.22
MnO	1.28	0.34
Fe ₂ O ₃	1.02	0.17
Al ₂ O ₃	1.97	0.84
SO ₄	1.35	0.27
P ₂ O ₅	15.66	3.30
SiO ₂	22.98	10.38

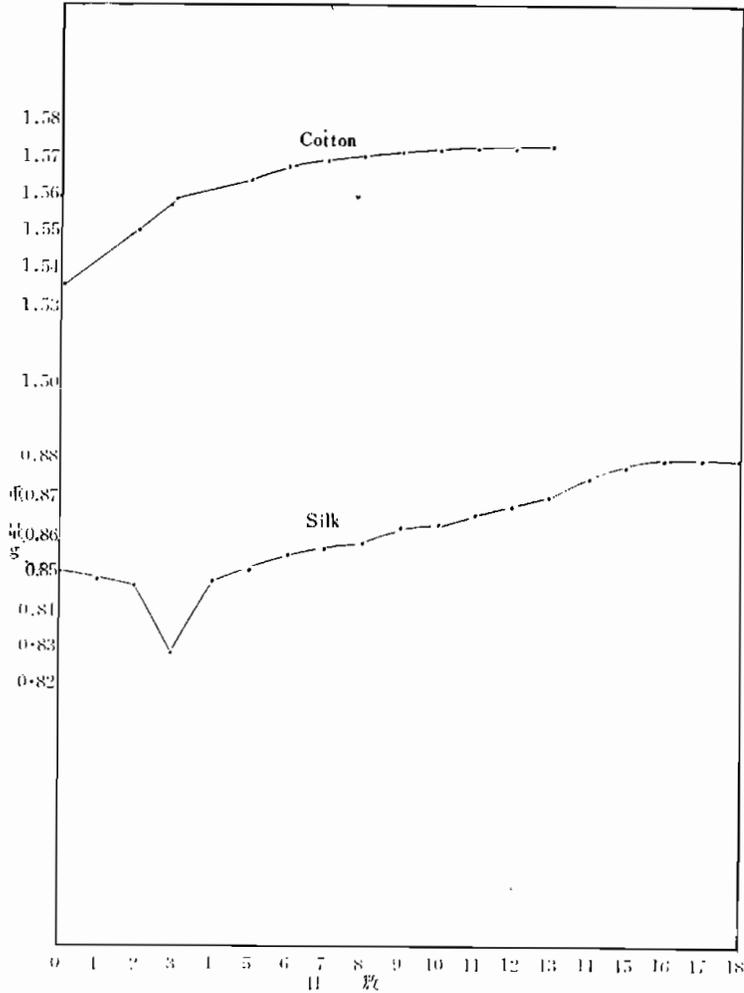
日数	絹布 (10×10cm)	綿布 (10×10cm)
0	0.8500(g)	1.5358(g)
1	0.8487	1.5502
2	0.8467	1.5597
3	0.8281	1.5643
4	0.8487	1.5683
5	0.8502	1.5691
6	0.8549	1.5708
7	0.8561	1.5710
8	0.8572	1.5708
9	0.8626	1.5708
10	0.8629	1.5711
11	0.8651	
12	0.8695	
13	0.8702	
14	0.8764	
15	0.8794	
16	0.8804	
17	0.8804	
18	0.8804	
19	0.8803	
20	0.8804	

古代の方法では樺灰水の上澄の中へ絹を浸し絞って風乾して、これを繰返したことが推定されている。実験室において先づ絹および木綿布を蒸溜水を沸とうさせた中に入れて5分間づゝ3回洗滌した後にこれを風乾し98~100℃で30分乾燥し、さらにデシケーター中

に30分放置した布を秤量して灰汁漬け用の試験布(10×10cm)とした。灰汁200mlを入れた300mlのビーカー2個を用意して、それぞれ絹および木綿を一夜浸し翌朝絞って風

乾し、乾燥と放冷を上記の様にして秤量し再び灰汁漬けを繰返して布の可視的变化を観察し、重量変化を記録した。

2.3.1 灰汁漬けによる絹および木綿布の重量変化：実験の結果は第2表の如くであり、これをグラフに示すとその変化が如実である。



第1図 絹および木綿重量変化

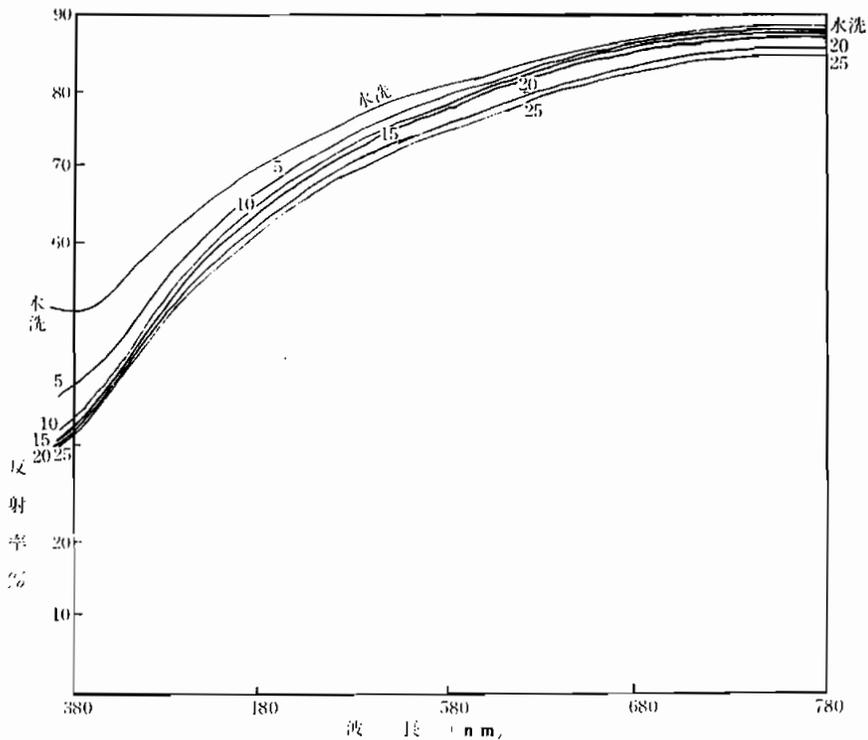
絹は灰汁漬けの操作によって急速な減量を示す。これは絹蛋白組織が灰汁中のアルカリの作用によって組織表層のセリシンが灰汁中に溶出することが考えられる。溶出が止まると再び重量が増加する。木綿においては灰汁中の成分を吸着するのみで組織の変化は認められない。灰汁漬けの重量変化が停止するのは絹布は15日、木綿布は7日である。この実験を繰返して再現性を確認した。

2.3.2 灰汁漬けによる試験布片の色相変化：絹は灰汁漬けによって重量増減変化が著しく、可視的には浸漬の回数とともに光沢を帯び艶（つや）の生じるのが観察される。光学的な数値変化も予測されるので精練と漂白の状態を試験した。絹および綿布25×25cmのものを用いて、500mlのビーカーに250mlの灰汁を入れたもの2個を準備し水洗、乾燥し

た試験布をそれぞれ浸漬し、一夜静置し翌日布を液から取出して絞り直射日光下に3時間風乾の後、5×5cmを切断し、この操作を25回行った。5×5cmの各試験布片25枚づつを得た。

2.3.3 灰汁漬け布片の白色度の測定¹⁷⁾

2.3.2の灰汁漬けによって得た試験布の白色度の測定を日立製 Model 307. 自記分光光度測定器をもって行なった。絹および木綿の水洗原布からそれぞれ25回までの測定値を得た。その結果を原布、灰汁漬け5回、10回、15回、20回、および25回のものについて波長と反射率の座標のグラフを第2図AとBに示す。

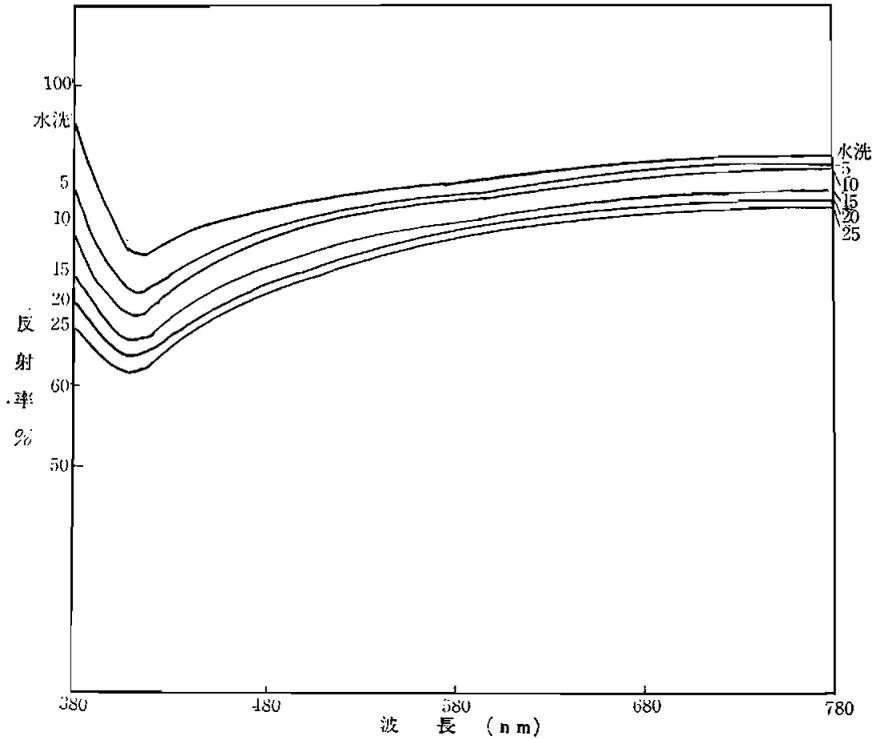


第2図A 灰汁漬け絹布の反射率曲線

グラフのカーブの示すものは灰汁漬けの進行とともに肉眼には光沢を増し艶が出てくるが、機器の現わすそれは灰汁成分の吸収と比例して反射率は低下している。本図から2波長法によって各段階の布の黄変度指数 (Yellowness Index, Y.I と以下略す) を計算すると第3表A・Bの如くなる。

第3表A 灰汁漬け絹布のY・I

	R 450	R 700	Y.I=(R700-450)/R700
水洗布	63.5	87.0	0.27
灰汁漬け5回	60.5	86.0	0.30
" 10回	58.0	86.0	0.33
" 15回	56.5	85.5	0.34
" 20回	56.0	84.0	0.32
" 25回	55.0	83.5	0.34



第2図B 灰汁漬け綿布の反射率曲線

第3表B 灰汁漬け綿布のY・I

	R 450	R 700	$Y.I=(R700-R450)/R700$
水洗布	82.0	90.0	0.09
灰汁漬け 5回	77.5	88.5	0.12
〃 10回	75.5	87.5	0.13
〃 15回	74.5	84.6	0.12
〃 20回	68.5	83.5	0.18
〃 25回	69.0	82.5	0.16

第3表AとBの数値の示す通り灰汁漬けと日光晒しの結果は回数に比例して黄変度指数は増加している。絹において10~15回で Constant になることは灰汁漬けの重量のリミットと関連している。この作業は精練と媒染に意義が認められるも漂白はされていない。

2.3.4 絹布灰汁漬け液からセリシンの単離：絹布灰汁漬の終わった液は黄濁している。この液200mlに CH_3COOH を加え、 $\text{pH}=4.0$ とすると、白色の軽い沈殿が生じる。一夜静置して、内容物を遠心分離（1分間4,000回転）10分間の後に上澄液を分け白色沈殿を得た。アルコールついでエーテルで水分を除き真空デシケーター中でシリカゲル上に乾燥した。

白色粉末の収量=14.7mg

上記の上澄液を減圧の下に濃縮して、50mlの黄色液を200mlのビーカーにうつし、n-ブタノール：アルコール=3：1の混合液を徐々に注加する。かきまぜながら、白色の沈ん

でんが出来なくなるまで加えた。内容物を遠心分離器にうつし、4000/1minの速度で10分間遠心分離し、上澄液を別け、アルコール、ついでエーテルで処理した白色固体を真空乾燥器中で吸引乾燥を行なった。

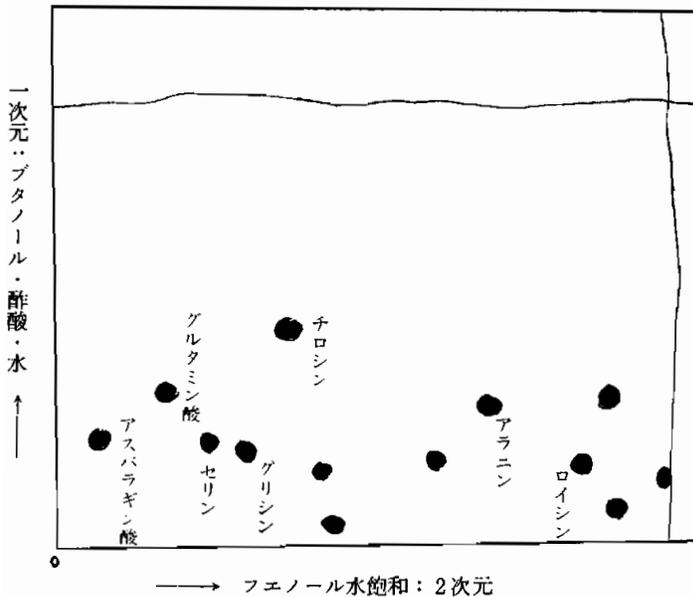
白色固体の収量=33.2mg

2.3.5 セリシンの加水分解：n-ブタノール-アルコール混液によって沈でんしたセリシン10mgを容量25mlのナス型コルベンに入れ、2N-HCl 1mlを加え、デームロー冷却器を付して湯浴上に1時間加熱した。放冷後、冷却器を取り去って、吸引アダプターをコルベンにとり付け、アルコールを黄色の水解液に注加して減圧濃縮を三度くりかえして excess の HCl を放逐して淡黄色の水解シラップを得た。

収量=9.0mg

2.3.6 セリシン水解シラップのペーパークロマトグラフィー¹⁸⁾：毛細管の先端を水解シラップに突込み微量を採り、つぎにガラス板上の水滴に毛細管の先端を触れて水解シラップを水溶液とした。これを試料として東洋汙紙 NO. 51. 40×40cm の原点にスポットして、上昇法によって2次元クロマトグラフィーを行なった。展開剤は1次元はn-ブタノール、酢酸、水 (4:1:2) 2次元は水飽和フェノール (フェノール：水=5:1) 22~25°C, 16時間

づつである。呈色試薬として、ニンヒドリンの水飽和ブタノール溶液を用い、第3図のクロマトグラムを得た。その Rf 値と発色によって7種のアミノ酸を認定した。第4表にこれを示す。このうちのセリシンは絹組織のうちセリシンに特有の成分であって、灰汁漬けによって絹表面のセリシンが溶出し、灰汁中の媒染有効成分が吸着されるのである。



第3図 セリシン水解物のペーパークロマトグラム

第4表 Rf 値と発色による区別

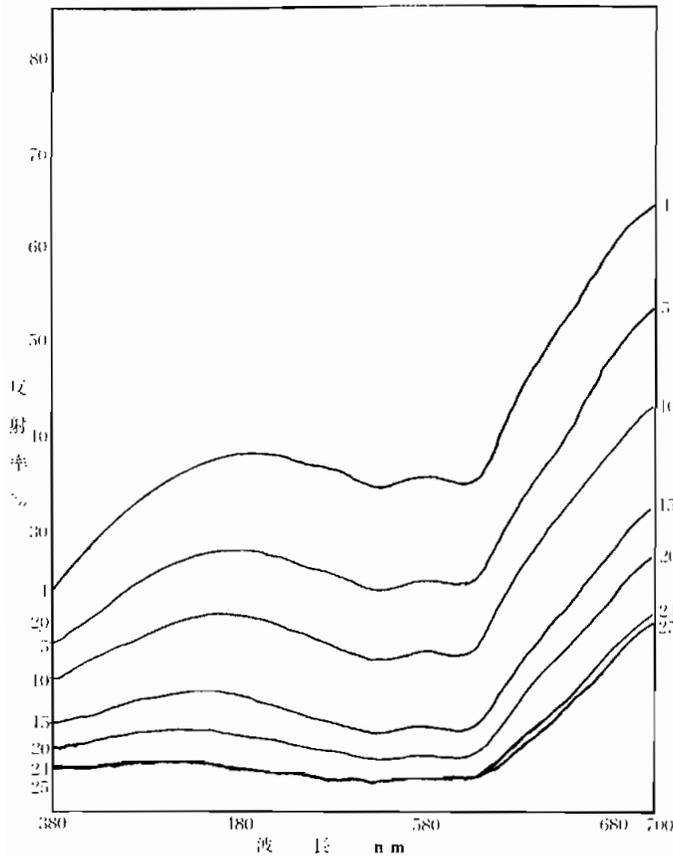
Rf 値	ニンヒドリンによる発色	アミノ酸
0.28	赤・褐	セリシン
0.30	赤・(青)	アスパラギン酸
0.41	赤	グルタミン酸
0.24	赤	グリシン
0.38	黄	アラニン
0.55	黄・褐	チロシン
0.18	紫	ロイシン

2.4 染色実験

2.4.1 試験布の灰汁漬け：2.3.1と同じ条件で絹布と綿布おのおの25×25cmの灰汁漬けと日光晒しを行ったものを試験に供した。

2.4.2 染色条件：染色温度はウォーターバスを調節して $68 \pm 2^\circ\text{C}$ とし、紫根の色素の抽出もこの温度で行なった。染色時間はバス浴中に10分間保ち、バス浴より容器を取出し放冷15分間とした。紫根10gを用い500mlビーカーに入れた蒸溜水100mlを予めバス浴中で温めた中へ綿袋に入れた紫根を煎じ出す。袋を1時間後にとり去り、2.1.4によって作った灰汁液150mlに15分間浸した試験布を固く絞り風を当てながらウォーターバス浴中の紫根液に漬け、ときどき試験布を取り出し絞って風に当てる。所定の時間に布を染液より取り出し軽く絞って風通しのよい窓側で風乾する。1口1回染色し翌日絹および綿布とも一端から鉄を入れて5×5cmを切り離す。この操作を25回行なって各試験布の25枚づゝを得た。

2.4.3 染色布の色相変化：2.4.2で染色の25段階の資料を得て、それぞれについて島津製光電色彩計により各波長の反射率曲線と、Digital計算表示装置によって色の三刺激値X, Y, Zの数値が得られた。



第四図 紫染絹布の反射率曲線

2.4.4 絹の紫染布の反射率曲線

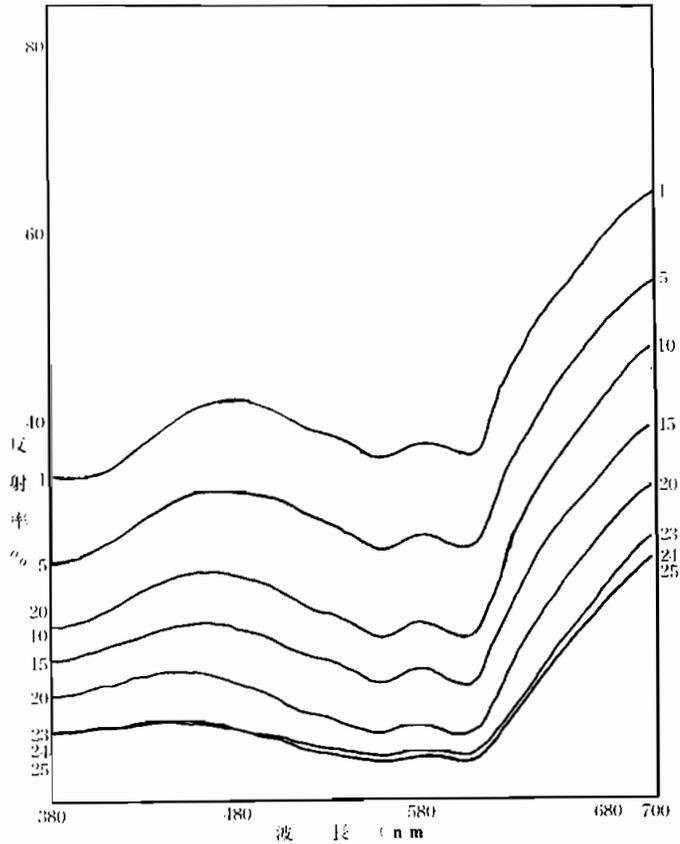
各段階の染布の中から1回、5回、10回、15回、20回、24回、および25回をピックアップしてグラフに示す。

本図において最初から20回までは550nmと600nm付近に谷があってW型をなしているが、それから後は600nmまで平坦となって深紫を示すようになる。

2.4.5 紫染綿布の反射率曲線

絹布と同様に各段階の染布から1回、5回、10回、15回、20回、23回、24回、25回を選んで図に示した。

絹とくらべると木綿は10回付近まで色素の吸収は早い、が15回前後からにぶり、20回では完全に絹に劣ることが明白となる。徳川期の「南部紫根染め」は木綿を紫根で美しい紫に染めたが、豆汁(ご)をもって木綿に Coating し色素の吸着力を補強したのであろう。



第5図 紫染絹布の反射率曲線

2.5 紫染布の色の三刺激値¹⁷⁾

2.5.1 紫染絹布

第5表 紫染絹布

絹布染色回数	整理番号	X	Y	Z	X+Y+Z	x	y	z
1	1-1	37.0	36.75	42.2	115.95	0.32	0.32	0.36
5	1-5	26.5	25.9	31.0	83.4	0.32	0.31	0.37
10	1-10	18.95	17.95	22.8	59.70	0.32	0.30	0.38
15	1-15	10.45	9.45	13.9	33.80	0.31	0.28	0.41
20	1-20	7.25	6.3	9.85	23.40	0.31	0.27	0.42
23	1-23	5.6	4.75	7.5	17.85	0.31	0.27	0.42
24	1-24	4.55	3.85	5.7	14.10	0.32	0.27	0.41
25	1-25	4.25	3.65	5.45	13.35	0.32	0.26	0.42

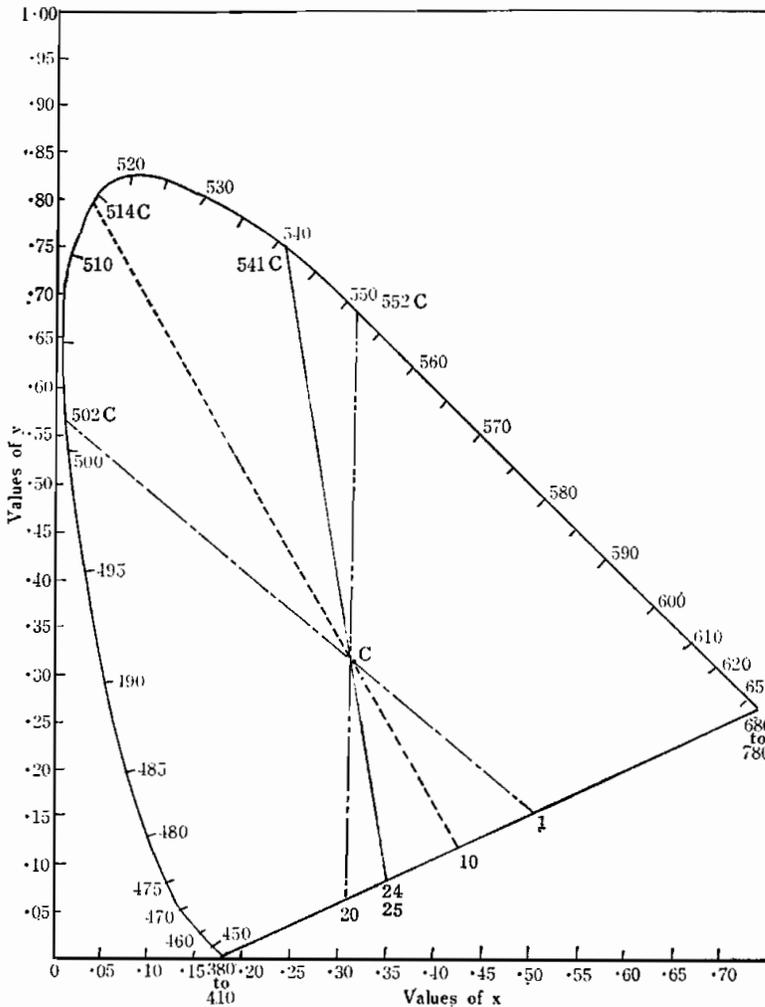
2.5.2 紫染綿布

第6表 紫染綿布

綿布染色回数	整理番号	X	Y	Z	X+Y+Z	x	y	z
1	2-1	38.9	38.3	46.8	124.0	0.31	0.31	0.38
5	2-5	29.45	28.6	36.2	94.25	0.31	0.30	0.39
10	2-10	21.0	19.7	27.05	67.75	0.30	0.29	0.41
15	2-15	15.25	14.1	20.8	50.15	0.30	0.28	0.42
20	2-20	9.7	8.35	14.2	32.25	0.30	0.26	0.44
23	2-23	8.1	6.9	11.5	26.5	0.31	0.26	0.43
24	2-24	6.3	5.2	8.95	20.45	0.31	0.25	0.44
25	2-25	6.3	5.25	9.2	20.75	0.30	0.25	0.45

2.6 C.I.E. 色度座標による表色

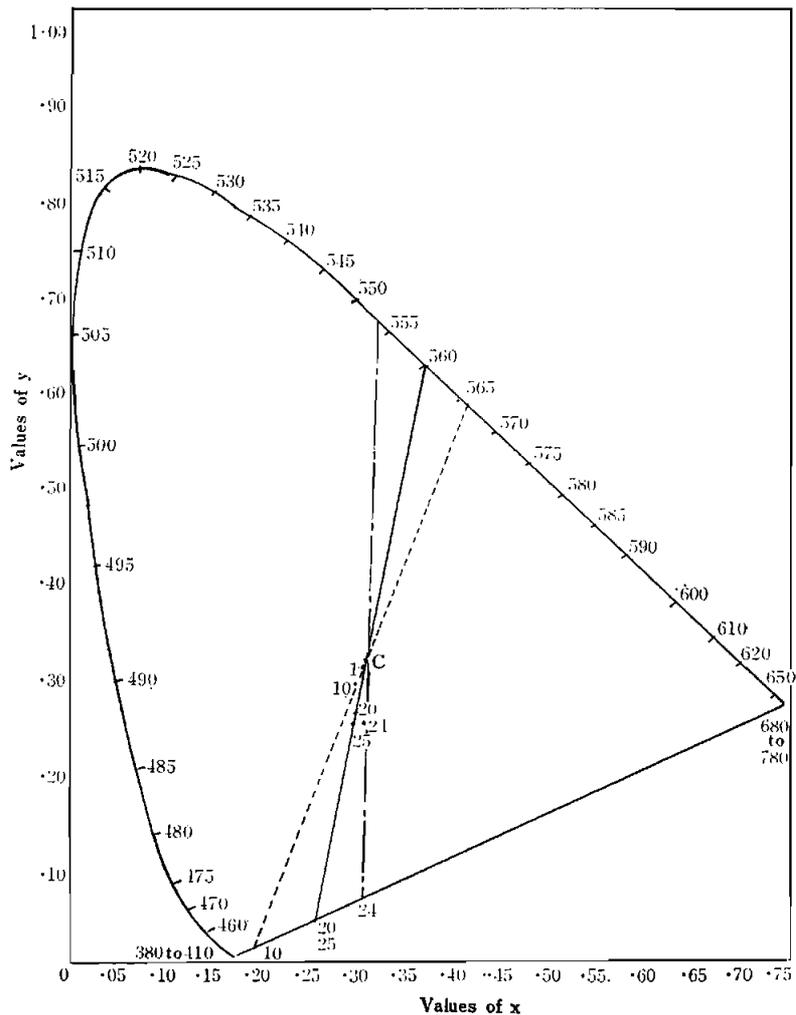
2.6.1 紫染綿布の表色図



第6図 紫染綿布の表色図

2.5.1 第5表のx値とy値をx座標、y座標上に求めてその交点と原点Cを結ぶ直線は380nmと680nmを結ぶ底辺と交わり、第1回は赤に近い淡い紫であり、上部への延長線は馬蹄型の外周の502nmの波長部に達する。502Cとして表わし、CはComplimental Colorのイニシアルである。10回目は青味を増した紫の底部の位置で延長線は514C、20回は552C、24回と25回はほとんど線が重なり染着のリミットが窺われるとともに541Cで示される美しい深紫である。

2.6.2 紫染綿布の表色図



第7図 紫染綿布の表色図

2.5.2 第6表のxとy値によって色度点を求め原点Cと結ぶ。第1回は原点に近く染めの淡いことが如実にわかり10回にして青に近い色相で567C、20回と25回はほとんど重なっている。

3. 実験結果と考察

3.1 紫染における反汁効果について：椿灰は遊離アルカリ少なく、絹布への作用がゆる

やかで日数をかけて漂白し灰汁中のアルミニウムが染着されると考えられていた。著者らは絹布の重量変化を追跡して、灰汁漬の初期に絹布の重量の急速な減少に着眼して、絹布からセリシンの溶出する事実を証明した。

3.2 染色について：灰汁漬と染色を交互に行う手法が染着効果を高めることが判かり、染色も20回前後で十分に古代紫の色相が得られる。木綿の染色は初期において濃くなるが、絹は Constant に色相を深める。

3.3 椿灰の利用は生化学的な見地から興味多く、Al を主として媒染に用い遊離アルカリが少なく pH=9.5 の灰汁は絹布が日光に晒される時に紫外線に対して最も安全な値である。

3.4 延喜式にもとづく紫染の濃淡の色相のものは灰汁による青味づけ、酢による赤味づけによって復元は可能である。

本稿を終るに当り京都市立染色試験場技師生谷吉男、青柳太陽両氏に白度測定に際して御世話に成り、感謝致します。住友化学工業色彩研究室の村田幸男先生より御高著を戴き色彩測定に臨んで御教示を受けました。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. 525.
2. P. Friedländer; *Annalen*, **351** 390 ; *Ber.*, **39** (1906) 1060, *Ber.*, **42** (1909) 765.
3. 中井猛之進; "東亜植物" 岩波 (1935) p. 90.
4. 万葉集, 元暦本による。
5. 松田 修; "万葉植物新考" 社会思想 (1970) p. 215.
6. 武田 祐吉; "万葉集全講中" 明治書院 (1955) p. 324.
7. 延喜式; 日本古典全書本による。
8. 著者不詳; "万間書秘伝抄" 小型木版本 (1651).
9. 宋応星; "天目開物" 卷上 彰施第三卷 (1637).
10. 成島司直編; "徳川実記" 有徳院殿御実記附録 卷十七.
11. 朽木文庫本; 「式内染鑑」大阪府立図書館蔵.
12. 狩谷 敏斎; "本朝度量衡攷" 日本古典全書による。
13. 大関 増業; "機織集編" 卷之二 (1826).
14. 上村 六郎; "日本の草木染" 京都書院 (1966) p. 38.
15. 黒田 チカ; *Ber.*, **68** 1 (1935).
16. "Official and Tentative Methods of Analysis of the A. O. A. C." 127 (1970).
17. 村田 幸男; "工業測色学" 繊維社 (1968) p. 130.
18. 日本化学会編; "化学実験学" 生物化学 I, 丸善 (1957) p. 232.

Summary

The dyeing by means of the technique of Oriental ancient purples was investigated. Before dyeing, silk cloths were immersed in an aqueous solution of Camellia ashes and dried in air. These operations were repeated, and the sericin that was isolated from the ash juice was hydrolyzed in 2N-hydrochloric acid. The resulting hydrolysates of sericin, various L-amino acids, were confirmed on paper chromatography. Moreover, it was found that metallic salts in the ash juice could act as mordants.