

古代染色の化学的研究

第7報 古代刈安染について

新井 清*・伊藤 利也

Chemical Studies on Ancient Dyeing

VII. On the Kariyasu yellow dyeing of ancient

Kiyoshi ARAI and Toshiya Itō

(1977年9月30日受理)

1. 緒 言

カリヤス (*Miscanthus tinctorius* Hack.) はイネ科に属する草本¹⁾ であって、わが国では古代より近江伊吹山が産地として名高く「近江刈安」の名がある。本邦の近畿、中部地方は主産地で標高 300~800 m, の草原地帯に群生しており、刈安の名を持つ山・峠・山村が古来から知られている。晩秋に茎を刈り取って黄染々料とした歴史は大古のことと思われるが、刈り取りが容易なので「刈り易し」が言源とも坊間に伝わっている。八丈島の「黄八丈」に用いられるコブナグサ (*Arthraxon hiopidus* Makino) も刈安の名があり、区別するため、「近江刈安」に対して「八丈刈安」と呼ばれている。いずれも熱湯で黄色素を抽出して灰汁媒染によって布を染める。色素の成分もフラボン系²⁾ の同じものとされている。延喜式³⁾ 巻14の雑染用度には、キハダやクチナシと共にカリヤスが用いられているが、その刈安草は巻15内蔵寮の諸国年料供進の項に「刈安草一千圍・近江國五百圍・丹波國五百圍・並交易所進」の記事があって、伊吹山や丹波高原で採取されたカリヤスが使用されたことが明白であろう。キハダとクチナシは延喜式にも直接染めであって灰汁を用いないが、カリヤス染めは「深黄」「浅黄」の黄染めに灰の記載があり、浅黄、帛一疋の染色のみに灰が除かれている。紫染⁴⁾ における椿灰汁の挙動と紅染をなすときの藁灰⁵⁾ 汁の作用を明らかにしてきたが、本研究はカリヤスの水溶性成分(染着因子)の中に助剤となるものが存在するか、あるいは、灰汁によって cover されるものは何か。さらに各種金属塩による媒染効果をも知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

上代から使用されている *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。木綿は天竺未晒木綿布を絹と併用した。

* 自然科学研究室

2. 1. 2 カリヤス

江州伊吹山産のカリヤス(昭和51年11月採集)を基部1cm長に切断して用いた。水分=9.81%, 灰分=5.97%, メタノール可溶分=10.00%。

2. 1. 3 椿灰

日本在来種ヤマツバキの葉を、京都府綴喜郡男山の山中で昭和51年5月9日に採集し、これを風乾の後に古法によって灰化⁴⁾したものを用いた。

2. 1. 4 椿灰汁

2.1.3の椿灰をstockして、必要に応じて飽和溶液を造り、使用に当って倍量の水で稀めph=9.6で用いた。

2. 2 カリヤス水溶性成分の分離

2. 2. 1 カリヤス水溶性成分の抽出

カリヤス風乾細片5.0g(無灰乾燥分として4.2g)を容量500mlの丸底フラスコに入れ200mlの蒸留水を加え、空気冷却器をつけて、湯浴上に1時間加熱し、放冷の後、抽出液と残滓を別け、残滓は再び150mlの蒸留水をもって同様に加熱抽出する。抽出液を合わせ、減圧の下に40°Cで濃縮し、約1/4量70mlとし300ml容量のビーカーに移す。液をかきまぜながら99%アルコールを沈澱が生じなくなるまで加える。沈澱を遠心分離(1分間5,000回転)によって黄色透明の上澄液と分けた。

2. 2. 2 アルコール可溶分

2.2.1で得たアルコール溶液は橙色を示す。この溶液を減圧の下に38°Cで濃縮して、シラップ(0.75g)とし、この0.50gを100mlの丸底フラスコに採り、25mlのエーテル

を加え防湿管をつけたデュームロー冷却管をセットして、電熱バス上で、1時間還流する。エーテル溶液を冷却後に200mlの活栓付マイエルフラスコに3回に及んで繰返し集める。エーテル抽出液に芒硝を加えて一夜放置後、濾過し、濾液を減圧下30°Cで濃縮し、淡黄色の結晶状固体を得た。

収量=20mg。

2. 2. 3 水溶性色素の薄層クロマトグラフィ

試料として2.2.1で得た水溶液、2.2.2のアルコール可溶分シラップ、エーテル不溶分シラップおよびエーテル可溶結晶固体をえらび、水溶液は

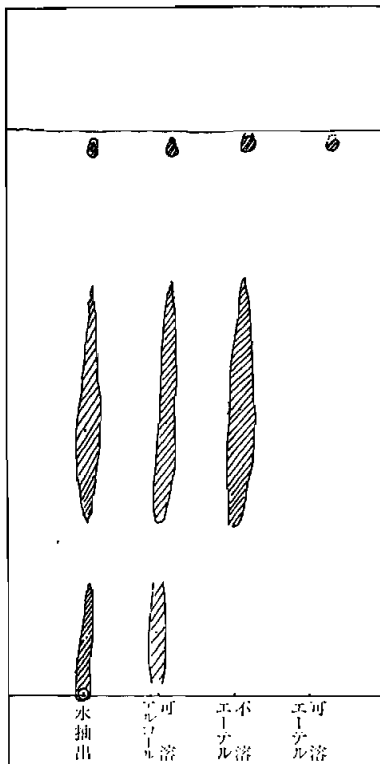


図1. 薄層クロマトグラム

表1. Rf値と発色による区別

試料	10% H ₂ SO ₄ による発色	Rf
カリヤス水溶液	青色	0.97
	褐色	ca. 0.50
	褐色	0.08
カリヤス, ルアルコール可溶分	青色	0.97
	褐色	ca. 0.50
カリヤス, エーテル不溶分	褐色	ca. 0.50
カリヤス, エーテル可溶分	青色	0.97

その微量を毛细管に採り他は水溶液として毛细管に吸引させた。ついで、20×10 cm のガラス板上に、メルク製シリカゲルを 0.25 mm の厚さに塗布し乾燥させた後、原点に試料をスポットした。展開剤はクロロホルム-メタノール 3 : 2 の混液を用い 26°C, 2 時間である。呈色剤は10%硫酸液を用い、140°C, 5 分間保って図1のクロマトグラムを得た。その Rf 値と発色区別を表1に示した。

カリヤス水溶成分は原点にとどまる褐色のもの、それより少し上部に短かくティリングする部分、平均 Rf=0.08, 中間に長く尾を引く部分平均 Rf=0.50, 最上部に青色のリングが位置する Rf=0.97 の物質が認められる。アルコール可溶分は原点の物質が除かれ、エーテル不溶は中間部分が、エーテル可溶分は青色スポットのみとなっている。

2. 2. 4 色素類の微量呈色反応⁶⁾

2.2.3 で判明した Rf=0.97 を含むエーテル可溶分と Rf=p.50 のエーテル不溶分をそれぞれマイクロ管に分注し、アルコール溶液として、フェーリング溶液、塩化第二鉄溶液、

酢酸鉛溶液等による呈色反応を試み、その結果を表2に示す。

表2. 色素類の微量呈色反応

試 薬	試 料	Rf=0.97	ca. Rf=0.50
塩化第二鉄アルコール液		暗 緑 色	藍 黒 色
10%-硫酸		青 色	赤 色
フェーリング溶液		-(冷)	+(冷)
		+(熱)	+(熱)
酢酸鉛水溶液		+	+
1%-カセイ加里溶液		黄色→赤色 (24時間)	-

Rf=0.97 を示す黄色溶液は冷時フェーリング溶液を還元せず、塩化第二鉄溶液によって、フラボンの呈色反応を顕著に現わす。1%苛性アルカリによって黄色沈澱を生じ、放置によって徐々に赤色に変化した。これはアピゲニンの側フェニール基に隣接する2個の水酸基を持つルテオリンの混在⁷⁾を示すものである。Rf=0.50 の淡褐色のアルコール溶液は塩化第二鉄により藍黒色の沈澱と酢酸鉛によって白色沈澱を惹起するからタンニン質の存在を認めた。10%硫酸により赤色はカテキンを主体とする

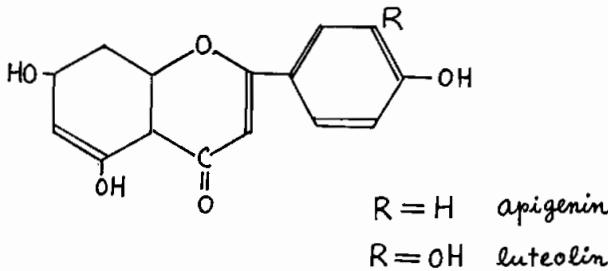


図2. 色素構造

と推定される。尚、フェーリング溶液の還元性からタンニン配糖体として存在すると思われる。

2. 2. 5 アルコール不溶沈澱 (粘質物)

2.2.1 で得たアルコール不溶沈澱は灰色で吸湿性である。99%アルコール、エーテルで順次沈澱を洗浄し、真空乾燥器中でシリカゲル上で乾燥した。

灰白色粉末収量=0.35 g

上記灰白粉末の 0.30 g を 50 ml の熱水に溶かし、活性炭少量を加え 80°C の湯浴上に10分間保った後、濾過し濾液と洗浄液を合わせて、20 ml まで減圧下に濃縮する。この液に酢酸鉛水溶液を、も早や白色沈澱が生じなくなるまで滴下し、生じた沈澱を濾別し、濾液に H₂S ガスを通し、黒色の PbS をマッチェで吸引炉紙上にとどめ、濾液を 10 ml に濃縮し、倍量の99%アルコールを加えて白色の沈澱を得た。これをガラスフィルター上に移し、無水アルコール、ついでエーテルで洗浄し真空乾燥し粘質物を精製した。

白色粉末収量=0.14 g

2. 2. 6 白色粘質物の加水分解

上記の白色粘質物 25 mg を秤り、容量 25 ml のナス型コルベンに入れ、2N-HCl 2ml を加え、逆流冷却管を付けて、湯浴上に 2 時間加熱した。放冷後コルベンの内容を濾過し、フーマス質を除き蒸留水を加えて濃縮をくり返えし excess の HCl を放逐した後、水溶液をシラップとした。淡黄色シラップ=18 mg.

このシラップは甘く、フェーリング溶液を直ちに還元し、オルシン反応は著しい。

2. 2. 7 粘質物水解物のペーパークロマトグラフィー

東洋濾紙 No. 51 の 30×40 cm の原点に 1.5 cm の間隔を保って 2.2.6 で得た試料 (5γ) を水溶液としてスポットした。対照試料として、各種の五炭糖、六炭糖、二重糖およびウロン酸類を水解試料の両側に配置している。展開液は *n*-ブタノール-酢酸-水 (4 : 1 : 2) で、上昇法により 24~27°C, 24 時間行なった。呈色剤は O-アミノフェノール-燐酸-アルコール液である。図 3 は得られたペーパークロマトグラムで、その Rf 値と発色による区別を表 3 に示した。

この結果は水解液が Rf 0.39 で青色に発色することによりキシロースを、また Rf=0.36 で褐色に発色するグルコースの存在が判明した。青色の部分が濃く、グルコースの部分が淡く含有多糖類はキシロースにグルコースが随伴する組成と見做される。

2. 2. 8 アルコール不溶・酢酸鉛による沈澱

2.2.5 で得られた酢酸鉛溶液の滴下によって生じた白色沈澱を 50 ml 容量のビーカー中へ移し、10% 硫酸を加えて分解し、硫酸鉛の沈澱を濾別して淡黄色の液を得た。これを濃縮して結晶性淡黄色

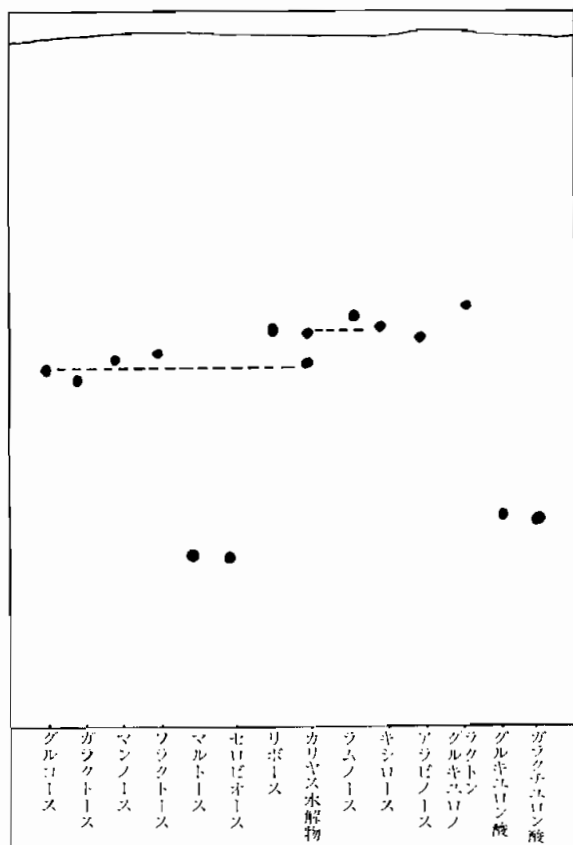


図3. ペーパークロマトグラム

表3. Rf 値と発色による区別

試料	Rf	O-アミノフェノールによる発色
グルコース	0.36	褐色
ガラクトース	0.34	褐色
マンノース	0.38	褐色
フラクトース	0.39	黄色
マルトース	0.21	褐色
セロビオース	0.20	褐色
リボース	0.45	青色
カリヤス水解物	0.39	青色
	0.36	褐色
ラムノース	0.49	黄色
キシロース	0.39	青色
アラビノース	0.37	青色
グルキユロン・ラクトン	0.47	紫色
グルキユロン酸	0.29	紫色
ガラクチュロン酸	0.28	紫色

固体 0.10 g となる。このものは塩化第二鉄溶液で藍色を示し、10%硫酸と加熱すると美しい赤色となる。カテキン系のタンニンを確認した。

2. 3 染色実験

2. 3. 1 試験布の精練

絹と木綿布は IL のビーカー中に 2.1.4 で調製した $\text{Ph}=9.6$ の椿灰汁 500 ml を入れ、沸騰温度に湯浴上で保った後に、投入して、ガラス棒でかきまぜ 1 時間精練した後、冷水で洗い風乾した。無媒染の目的には、この精練布を再び沸騰蒸留水に浸漬かくはんして吸着した灰汁の金属塩を除く。5 分間処置して水洗し風乾して用いた。木灰媒染の目的には精練布を常温 (25°C) で 30 分間椿灰汁中に浸漬し金属塩⁹⁾ を吸着させた後、絞って風乾したのものを使った。前者を A、後者を B と区別する。

2. 3. 2 カリヤス染液の調製

2.1.2 のカリヤス細片 10 g を清浄な木綿布を包み、蒸留水 $\text{Ph}=6.2$, 200 ml を入れた IL のビーカー中に漬け、沸騰湯浴上で 30 分間色素を抽出する。抽出液を別けとり、さらに 150 ml 蒸留水を加えて同じ条件に第 2 回の抽出を行ない、抽出液を合わせて染液とした。染液収量=280 ml

2. 3. 3 染色

染液 100 ml を 250 ml のビーカーに入れ、98~100°C の湯浴中に漬け、絹および木綿 (2.3.1. A) 15×20 cm の布をそれぞれ 15 min、液中に浸し、ときどき布をかきまぜる。10 min、間放冷してビーカーより取出し、水中に 5 秒すすいで絞り風乾した。1 回染色毎に測定用の Strip を切放つことは既報の実験と同様である。染液は 2 回毎に更新した。無媒染染色布が得られる。椿灰汁媒染は絹および木綿 (2.3.1. B) を用い上記と同じ条件で染色操作を行ない、染液より絞って取出し、椿灰汁液中に 5 min、間漬けて絞り、水洗して風乾する。

2. 4 反射率曲線と測色値⁹⁾

2. 4. 1 絹布の反射率曲線と測色値

2.3.3 の染布は同じグループを島津製光電色彩計によって 1 枚の記録紙上に可視部の反射率曲線を画かす。同時に Digital Read Out system により送られる Digital 電気信号から、分光データを IBM カードに自動穿孔させて、コンピュータによって結果をまとめた。図 4 に無媒染絹布の反射率曲線を示した。表 4 はその測色値である。 λd および Pe (%) は C. I. E 色度座標によって求めている。

表4. 刈安絹布の測色値

染色回数	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
1	48.42	50.09	31.53	0.372	0.385	576.0	35.4
2	44.03	45.34	29.01	0.371	0.383	576.1	34.6
3	39.81	40.47	25.86	0.375	0.381	577.3	35.3
4	38.12	38.64	24.56	0.376	0.381	577.5	35.6
5	37.81	38.19	24.08	0.377	0.381	578.0	35.6

図4の反射率曲線は染色3回に致って Constant に達している。表4の測色値の λd の値とも合っている。Pe (%) はほとんど変化せず色相は I. C. I Color Atlas¹⁰⁾ によると 1 回染は $\text{N}_5\text{R}_4\text{Y}_6$ の香色 (褐黄色) 2 回染は $\text{N}_6\text{R}_6\text{Y}_7$ で 蘆色 (黄褐色) であり、3 回染は $\text{N}_{12}\text{R}_{10}\text{Y}_{11}$ となりカーキーとなる。

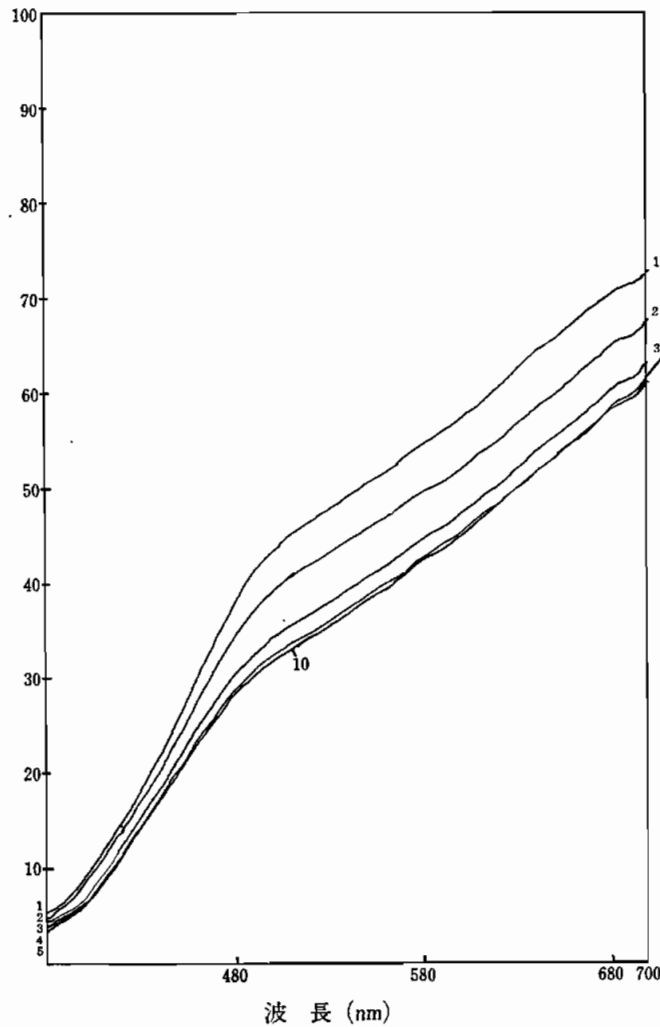


図4. 刈安絹布の反射率曲線

次に椿灰汁媒染カリヤス染絹布の測色値を表5に、反射率曲線を図5にかかげる。

表5. 刈安絹布（灰汁媒染）の測色値

染色回数	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
1	47.90	51.76	14.63	0.419	0.452	574.6	66.4
2	46.61	50.43	15.44	0.414	0.448	574.2	64.2
3	43.03	46.33	14.17	0.415	0.447	574.5	64.0
4	40.78	43.86	14.82	0.410	0.440	574.5	61.0
5	39.77	42.49	16.75	0.401	0.429	574.2	56.1

表5の測色値は1回の染色で美しい黄色の得られることを示し、 $N_1R_0Y_{12}$ の刈安色¹¹⁾である。 λd も2回以上と大差なくPe(%)は染色を重ねると低下している。2回目の染布は $N_4R_3Y_{13}$ 、3回目の染布のそれは $N_6R_5Y_{14}$ で色相はshadeを増す。

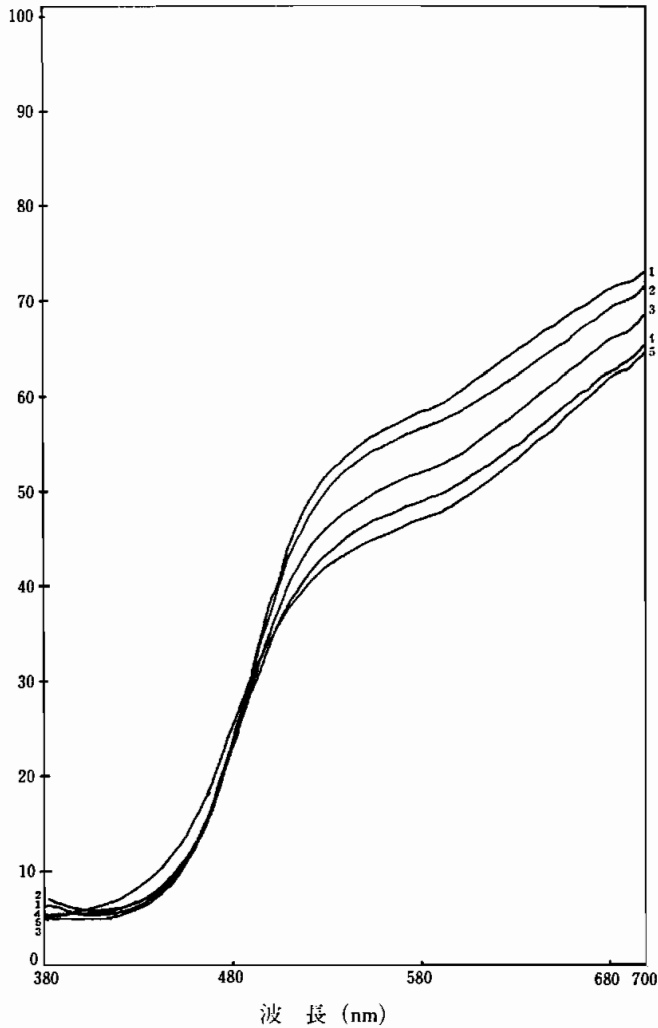


図5. 刈安絹布灰汁媒染の反射率曲線

2. 4. 2 綿布の反射率曲線と測色値

本綿の染色は絹布に較べて、色相は淡く絹布と格段の差があるが、その染色傾向は同じである。図6にその反射率曲線、表6にこれの測色値を示す。

表6. 刈安綿布の測色値

染色回数	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
1	67.74	69.53	62.97	0.338	0.347	576.0	16.0
2	68.37	70.27	65.58	0.334	0.344	575.0	14.2
3	64.48	65.86	60.51	0.337	0.345	576.0	15.4
4	58.39	59.62	50.60	0.346	0.353	577.1	19.7
5	60.18	61.39	52.58	0.345	0.352	577.0	19.3

λd の変化の小さいことと、Pe (%) の低さは如実に示されている。灰汁媒染による綿布のカリヤス染は色相は浅いが染色の回を重ねると着実に濃くなり shade が小さい特色があ

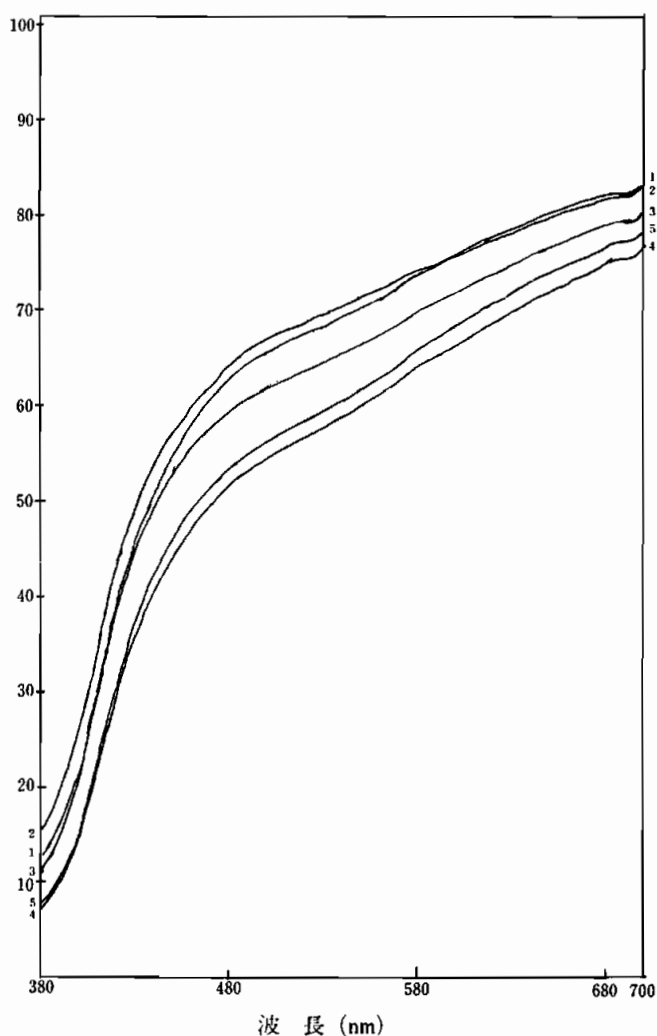


図6. 刈安綿布の反射率曲線

る。無媒染3回の $N_7R_5Y_5$ は褐黄色であるが、媒染3回は $N_2R_2Y_{10}$ の鮮やかな黄色である。

2. 5 金属塩の媒染効果¹²⁾

2. 5. 1 媒染金属塩溶液

カリヤス染色は灰汁媒染によって古代より美しい黄色を得ている。灰汁中の Al イオンの効果と推測されるが、各種の金属塩の媒染作用を比較のため既報の如く表7に示した各種金属塩水溶液 100 ml ずつを用意した。溶解度の小さい Cr は0.5%である。

2. 5. 2 試験布

水洗した絹布と綿布 15×20 cm を用い、中性洗剤 5 g を水 500 ml にとかした I L ビーカーに入れ、1時間かきまわしながら煮沸し、布をかきまわしながら精練する。水洗後風乾して用いた。

2. 5. 3 染色と媒染

2.5.2 の処理をした絹布および綿布を 2.3.2 の染液 100 ml を入れた 300 ml のビーカー

表7. 金属媒染剤 (Metallic mordants for dyeing test)

element	Formula of salt	Ionic colour	Grams per 1 ml (%)
Al (III)	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	—	1.0
Cu (Ib)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	blue	1.0
Sn (IV)	$SnCl_4 \cdot 3H_2O$	—	1.0
Pb (IV)	$Pb(NO_3)_2$	—	1.0
Sb (V)	$SbCl_3$	—	1.0
Bi (V)	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	—	1.0
Mo (VI)	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	—	1.0
Cr (VI)	$CrCl_3$	green	0.5
Fe (VIII)	$FeCl_3$	yellow	1.0
Ni (VIII)	$NiCl_3$	green	1.0
Co (VIII)	$CoCl_3$	blue	1.0

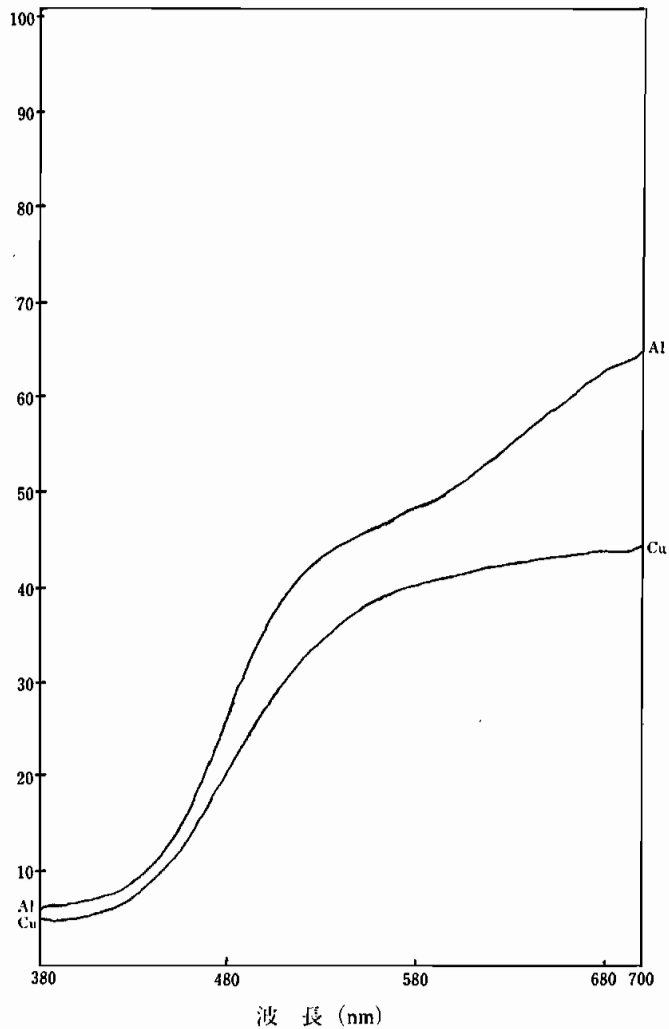


図7. 刈安絹布 (Al, Cu 媒染) の反射率曲線

表8. 刈安絹布 Al, Cu 媒染の測色値

試料	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
Al 媒染	41.41	44.12	18.85	0.396	0.422	574.0	53.4
Cu 媒染	33.22	35.56	14.80	0.397	0.425	574.1	54.0

一中に浸し、沸騰湯浴上で1時間染色し、水洗後風乾する。風乾した染布をそれぞれ5×5 cm の布片12枚に切断する。切断した絹布と綿布を再び新しい染液中で沸騰湯浴上に30分間染色を重ね絞って水洗し、絹布と綿布の1組を残し、直ちに100 ml のビーカー中に各種の媒染液 30 ml を入れた11個の媒染浴中に絹と木綿の1組ずつ常温で漬け、拡げて、かきまぜ15分間媒染する。軽く水洗し直射日光をさけて風乾した。

2. 5. 4 金属媒染絹布の反射率曲線と測色値

(i) アルミニウムおよび銅媒染

図7にアルミニウムおよび銅媒染の反射率曲線を、表8にその測色値を示した。

Al の反射率曲線と cu のそれを較べると、前者の curve は後者の上方にあり、 $\lambda d 574.0$

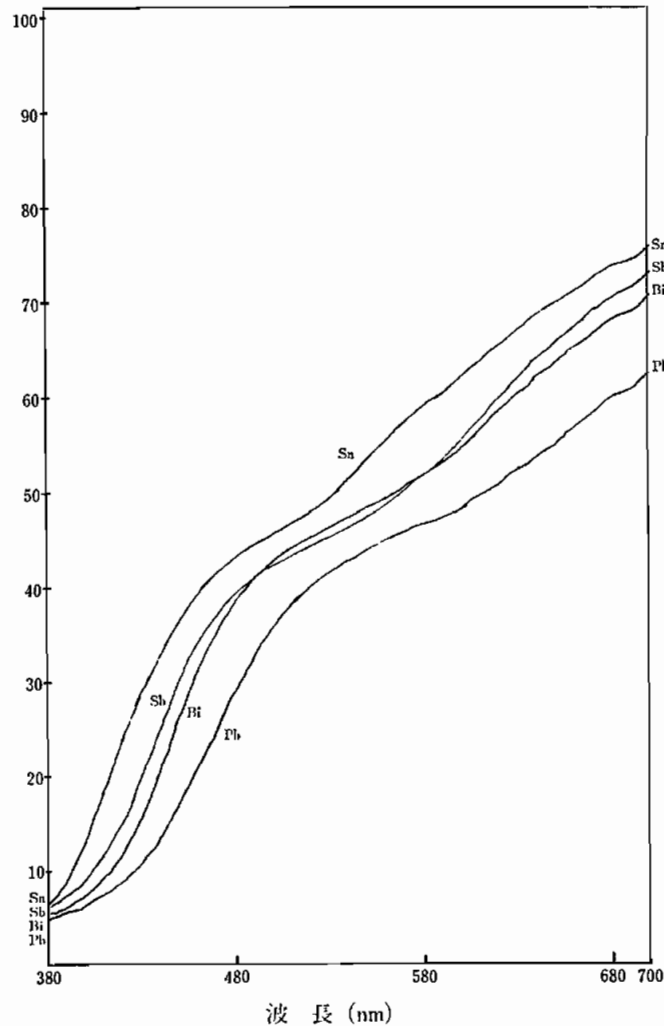


図8. 刈安絹布 (Sn, Pb, Sb, Bi 媒染) の反射率曲線

表9. 刈安絹布 Sn Pb Sb Bi 媒染の測色値

料 試	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
Sn 媒染	53.45	53.51	41.74	0.359	0.359	579.5	24.7
Pb 媒染	40.42	42.80	22.21	0.383	0.406	574.7	43.9
Sb 媒染	47.53	48.09	34.72	0.364	0.369	578.0	28.7
Bi 媒染	46.61	48.30	31.41	0.369	0.382	575.7	34.1

Pe % 53.4は黄色の主波長と刺激純度の向上を示している。I. C. I Atlas の色相は N_5R_6 Y_{14} の王朝色名“刈安”に一致した。Cu の λd は574.1 Pe % 54.0であり、色相は N_9B_2 Y_{18} となり、“黄椽”(きつるばみ)である。

(ii) 錫, 鉛, アンチモンおよび蒼鉛媒染

図8の反射率曲線のうち週期律表第4族の Sn と Pb は原子量の重い Pb が下方にあり、第5族の Sb と Bi は黄色吸収帯付近で Cross する状態は前報¹³⁾のクチナン媒染の場合と resemble closely である。カロチノイド色素とフラボン色素の構造上の差異よりも金属媒

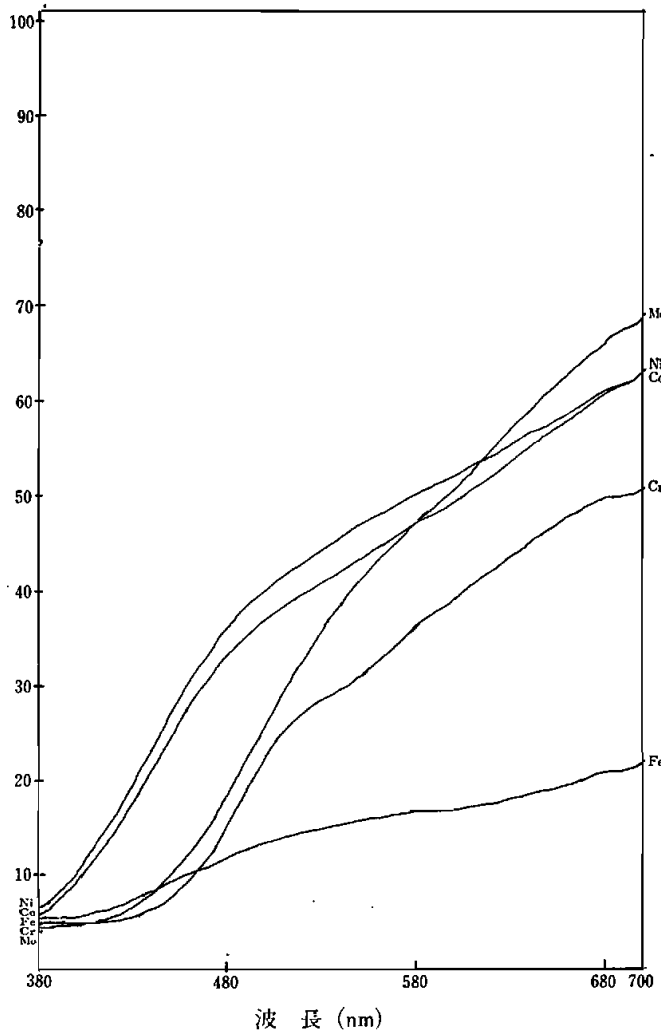


図9. 刈安絹布 (Cr. Mo. Fe. Ni. Co 媒染) の反射率曲線

表10. 刈安絹布 Cr Mo Fe Ni Co 媒染の測色値

試料	X	Y	Z	x	y	λd	Pe(%)
Cr 媒染	31.18	31.70	11.50	0.419	0.426	577.5	58.9
Mo 媒染	40.55	40.78	14.22	0.424	0.426	578.0	60.6
Fe 媒染	14.84	15.40	11.17	0.358	0.371	575.7	27.7
Ni 媒染	44.65	46.17	31.98	0.363	0.375	576.0	30.2
Co 媒染	42.13	43.13	29.19	0.368	0.376	577.0	32.0

染剤の効果が見られる、表9の測色値を見ると Sn と Pb が橙黄色、Sb と Bi が赤黄色であって、特に Pb は $N_4R_5Y_{14}$ の色相で美しく Pe (%) も 4 者の中で一番高い値である。

(iii) クロム、モリブデン、ニッケル、コバルトおよび鉄媒染

週期律表 VI 族の Mo と VIII 族の Fe が図9の反射率曲線において特異な軌跡を示し、Mo は黄色波長 570-590 nm 付近で急上昇して Ni と Co の曲線と cross している。Fe は反射率低く濃色ラインを占めている。表10の測色値において Mo は刺濃純度60%で I. C. I Color Atlas の測色相は $N_6R_{11}Y_{14}$ の明るい黄土色であり、Cr の $N_{12}R_8Y_{15}$ 朽葉色や Ni と Co の $N_{11}R_9Y_{13}$ 、 $N_{12}R_7Y_{13}$ の褐黄色と格差の美しさを示す。Fe は $N_{18}R_7Y_{15}$ の茶褐色で王朝色名の“柴”(ふし)に近い。

金属媒染 (i) (ii) および (iii) の絹と同じ傾向が参考に染めた木綿にも見られた。

3. 実験結果と考察

3. 1 カリヤスの水溶成分について

3. 1. 1 カリヤスの色素

カリヤスの水溶成分(染色関与物)から色素としてアピゲニンとルテオリンの存在することが薄層クロマトの呈色反応によって認められた。その含有割合はアピゲニンが主成分である。

3. 1. 2 粘質物

キハダ水溶液からアルコールによって沈澱させた粘質物には糖とタンニンが含まれる。糖としては主としてペントースより成り、少量のグルコースが含まれている。ウロン酸は検出しなかった。随伴する色素を活性炭で除き、さらに酢酸鉛で沈澱する夾雑物はタンニン配糖体であることを呈色反応によって確認した。このものがカリヤス染色に当って、色相に shade を与える原因である。

3. 2 カリヤス染について

3.2.1 染布無媒染の絹および木綿は shade のある刺激純度の低い褐黄色である。色素を良く吸着する絹は特に著しい。ペントーザンを主成分とする水溶性多糖類は助剤の効がキハダ染について認めるところであったが、カリヤスの場合にはタンニンが含まれて褐色化を起こす。灰汁媒染はその成分中の Al... が染布の黄色純度を増強し、弱アルカリ性の塩類がタンニンの存在による褐色化を防いでいると考えられる。このことは金属媒染の Al... 単独のものよりも、木灰媒染のものが shade の少ない純度の高いものが得られる事によって判明した。

3. 3 金属媒染剤の効果

各種金属塩(主として塩化物)による媒染効果のうち黄色調と刺激純度に効果のあるものや異なった色調を与えるものが得られた。

3.3.1 Al (III) はいわゆる刈安色を与え、主波長 λ_d 574.0, Pe %53.4 である。Cu (I) は $N_9B_2Y_{18}$ という黄椽色を示し Pe % 54.0 で純度も高く、櫟の実と灰汁で染める黄椽染布よりも美しく色は冴える。

3.3.2 Sn (IV) と Pb (IV) は橙黄色を与え、Sb (V) と Bi (V) は赤黄色である。特に Pb の色相は $N_4R_5Y_{14}$ という Shade 少なく美しいのは注目される。

3.3.3 Cr (VI), Mo (VI), Fe (VIII), Ni (VIII) および Co (VIII) これらは金属水溶液の色相の淡いものが、反対に濃い色相を与える通性があるが Mo (VI) は Pe % 60%, $N_6R_{11}Y_{14}$ の明るい黄土色を示すのは著しい効果である。Fe は茶褐色の王朝の「柴」(ふし)の色調を出す。

3. 4 草木染の Shade について

草木染はその Shade が人造染料において見られない洗ひ色調を与えることをその特徴とする。この Shade を解明するのが、本研究の一貫した課題⁸⁾でもあるが、その Shade を与える大きい因子は材料中に含有されるタンニン配糖体である。助剤の多糖類とタンニンの添加により、合成染料を用いて草木染の Shade を与えることは可能¹⁴⁾である。

終りに、色彩測定にあたって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 村田幸男先生に厚く御礼を申し上げます。

文 献

1. 後藤捷一, 山川隆平, “染料植物譜”, はくおう社 (1972) P. 309.
2. A. G. Perkin, A. E. Everest “The natural organic colouring matters” London (1918) P. 166. 服部静夫, 下郡山正己 “生体色素” 朝倉 (1967) P. 57.
3. 日本古典全書による。
4. 新井清, 大岩さつき, 井村三郎; 本誌 1 (1972) P. 7.
5. 新井清, 大岩さつき, 榎原徹; 本誌 1 (1972) P. 13.
6. H. Molisch “Mikrochemie der Pflanze” Jena. (1923). P. 226. 服部静夫; “植物生理化学実験” 養賢堂 (1941) P. 165.
7. 長谷川正男; “実験化学講座” 22, 丸善 (1958) P. 290.
8. 新井清; 染色工業 21 (1973) P. 142. K. Arai; Chemical Abstract. 18 (1974) 64998.
9. 村田幸男; “工業測色学” 繊維社 (1968) P. 130.
10. “The I. C. I Colour Atlas” London (1971).
11. 上村六郎, 山崎勝弘; “日本色名大鑑” 養徳社 (1948).
12. 新井清; 本誌 4 (1975) P. 12.
13. 新井清, 伊藤利也, 高尾寿美子; 本誌 5 (1976) P. 48.
14. 新井清; 未発表.

Summary

Kariyasu yellow dyeing was the most popular dyeing in ancient Japan. The stem of Kariyasu which grows in highlands is extracted with hot water. The clothes are dyed with the extract and then mordanted by means of camallia ash juice. Kariyasu dyestuff is flavones and contains tannin. It was confirmed by TLC that the flavones were consisted of apigenin and small quantities of luteolin. The tannin gives brown shade in this dyeing. It is thought that ancient people mordanted the clothes to eliminate this disadvantage of Kariyasu dyeing.

Dyeing trial with both Kariyasu and metal salts employing mordanted silk cloth gave the various shades. The following deductions may be made from these tests of the colored clothes.

- (1) In the 3th, 4th and 5th groups of periodic tables color develops as the atomic weight increases. The sequence of color development is parallel with yellow and orange.
- (2) In the 6th, 7th and 8th group metals, weak color ion element shows much color deep development, i. e. Mo ion shows brilliant orange yellow color against FeCl_3 gives greenish brown color.