

# 桃山時代から江戸時代前期の 小袖裂の染料分析

- ▶ 岡田宣世
- ▶ 瀬川かおり
- ▶ 藤井裕子

## 1. はじめに

女子美術大学美術館は、12,000点の染織コレクション（以下、女子美染織コレクション）を収蔵管理している。本コレクションの母胎は、カネボウ株式会社によって形成されたもので、その一部を2009年に女子美術大学美術館が収蔵した。女子美染織コレクションは、これまでも調査研究の成果として相模原キャンパス女子美アートミュージアムで行なわれる女子美染織コレクションの展覧会や杉並キャンパス歴史資料展示室で定期的に公開を行なってきた。近年では女子美染織コレクションが国内外に広まり、館外からの作品調査や展覧会出品の依頼も多く、毎年数館に作品の貸出を行なっている。認知度が高まるにつれて、雑誌や書籍への画像提供も増加傾向にある<sup>1)</sup>。

本学では、女子美染織コレクションを活用し、美術大学の特徴を活かした独自の研究が望まれた。加えて、学内の各専攻を結びつける横断的な連携研究及び学外の研究機関や産業界、海外との連携による研究の更なる発展を新たな課題としている。

## 2. 染織文化資源における天然染料分析技術の確立と体系化

染織品に用いられる繊維素材や染料の特定においては、知識や経験に基づいた、見た目での推定を行う“目視”が一般的であった。一方、科学的な調査法としては高速液体クロマトグラフィー（以下、HPLC）による化学分析が高い精度を持つことが知られている。染織文化資源における天然染料分析技術の確立と体系化において、桃山時代から江戸時代にかけての小袖裂（女子美染織コレクション）の技法研究とHPLCによる染料分析を実施した。しかし、HPLCは染織品の一部を破損する必要がある、重要な文化財に傷をつけることになる。近年では、文化財の破損を伴わない非破壊検査法の需要が高まっている。

そのような背景の中、本学芸術学部美術学科芸術文化専攻では、長年にわたり色彩学研究における光学測定を行っ

てきた。光学測定とは、資料が物体としてもつ反射特性によって放射した光の波長成分を分光放射計で測定し、使用されている染料や顔料を推定することができる。

本研究は、これまでに蓄積された知見と研究方法に基づく分析に加え、近年の測光技術の進歩により、1画素ごとの分光データが測定できる2次元分光放射輝度計（SR5000H、トプコンテクノハウス）を導入し、測定対象の全面に対し精密な分光データを取得することを可能にした。染料分析だけでなく、このような分光分析によって得られた結果を統合的に解析し、資料に使用されている染料の特定を体系化することにより、非破壊による分析技術の確立を目的とし、分光分析の有用性を検証した結果を報告する。

また、本研究では、女子美染織コレクションだけでなく、産学共同連携に基づいて株式会社千總（一般社団法人千總文化研究所）所蔵の桃山時代から江戸時代中期の小袖裂の染料分析と分光分析を行った。

## 3. HPLCによる染料分析

本研究は、平成22年度より24年度まで行った科学研究費補助金基盤研究C 課題番号：22520107「女子美術大学コレクション「日本の染織品」の学際的調査に基づく意匠・素材・技法研究」に含まれたHPLCによる小袖・小袖裂の染料分析を先行研究としている。平成28、29年度で女子美染織コレクションから新たに16点、株式会社千總より34点の試料をいただいた。

### 3-1. 染料分析の方法と標準試料

HPLCによる分析は、次の手順で行う。分析の精度、コンディションを確認し、染料に含まれる主要色素の標準試料を用いて分析する。得られたデータ（保持時間（以下TR.））及び最大吸収波長（以下 $\lambda_{max}$ ）を比較し、分析が正常に行われていることを確認する。採取した試料上の染料を溶媒で抽出し、HPLCで分析してTR.と $\lambda_{max}$ のデータを採取し、標準試料から得られたデータと採取した試料か

表1 HPLC 使用装置

島津高速液体クロマトグラフ	Prominence
システムコントローラ	CBM-20A
送液ユニット	LC-20AD (2台)
脱気ユニット	DGU-20A3R
オートサンブラ	SIL-20ACHT
カラムオープン	CTO-20AC
フォトダイオードアレイ検出器	SPD-M20A
ワークステーション	LabSolutions LC/GC

ら得られたデータを照合して、同定する。HPLC の装置の詳細は表1に示す。

### ①標準試料の HPLC による分析

#### ①-1、色素溶液の作成

各染布約0.05gを容器に入れ、0.5mol/L 塩酸水溶液1mLを添加し、5分間超音波振とうをかけて洗浄する。その後、染め布を取り出し、再び容器に入れエタノール：0.5mol/L 塩酸(4:1)混合液を3mL添加し、30分間超音波振とうを行い抽出する。この抽出液を濃縮し、標準液とする。

#### ①-2、HPLC による染料分析

作成した色素溶液を HPLC で分析した。分析条件を表2に示す。

### ②女子美染織コレクション、株式会社千總の裂の分析

#### ②-1、染料抽出

試料系約1mgを遠沈管に入れ、エタノール：0.5mol/L 塩酸(2:1)の混合液を0.1mL添加し30分間超音波で抽出する。緑色試料系では、黄色と青色の染料で重ね染めされているので、黄色の色素を前途と同様に抽出した後、試料を乾燥させDMFを0.1mL加え超音波振とうを約20分間行い青色を抽出し、2つの抽出液を分析する。

青色試料系は、N,N-ジメチルホルムアルデヒド0.1mLを添加して抽出し、資料溶液\_DMFとする。

#### ②-2、HPLC による染料分析

表2と同じ条件で分析する。

#### ③染料の同定

試料から得られたTR、及びλ maxなどのデータを、実験1で得られた標準試料のTR、及びλ maxのデータと照合し、染料の同定を行う。

### 3-2. 分析結果

標準試料と比較し、染料を同定した。標準試料の結果と試料のTRは1分以内の違いで、λ maxも一致した。

表2 HPLC 分析条件

装置	島津高速液体クロマトグラフィ LC-10A		
カラム	Shim-pack VP-ODS (150mmL. × 4.6mmI.D.)		
移動相	A・B 2液リニアグラジェント A - 10mM リン酸(ナトリウム)緩衝液(pH2.6) B相 - アセトニトリル タイムプログラム		
	Time(min)	Command	Value (%)
	0	B.Conc.	20
	5.0	B.Conc.	20
	20.0	B.Conc.	60
	25.0	B.Conc.	60
	25.1	B.Conc.	20
	30.0	STOP	
流量	1.0ml/min		
温度	40℃		
検出器	フォトダイオードアレイ検出器 (SPD-M20A)		
波長	200 ~ 800nm		
バンド幅	2nm		
スリット幅	8nm		
時定数	0.64sec		
試料注入量	5 μ L		

#### 3-2-1. 女子美染織コレクションの小袖および小袖裂

分析結果を表3にまとめる。表3内、下線入り番号の作品は、その研究結果である。

#### 3-2-2. 株式会社千總の小袖および小袖裂

分析結果を表4にまとめる。表4内、下線入り番号の小袖・小袖裂は、株式会社千總より平成25、26年度に本学が依頼された作品修理の際、脱落した織糸を分析試料とした。

### 3-3. 結果と考察

科研費補助研究(課題:22520107)では、女子美染織コレクションの日本の染織品の意匠・技法・素材の特質を明らかにするという目的の中で、慶長から寛文小袖の絞り染めによる重ね染の技法と使用染料を解明することを課題の一つとした。

「蝶振花模様小袖(2205-82)」は、黒・白地の染め分け際に、紅色が認められ、目視でも紅色に黒を重ねて染めたことが推測できる作品であるが、修復での分析経験<sup>2)</sup>から、目視とマイクロスコープによる調査に、HPLCによる染料分析という科学的な研究手法を加えた。結果、黒地から、黄堊の黄色素ベルベリンと紅花の紅色素カーサミン、藍の色素インディゴが検出された。“紅下”<sup>3)</sup>、“藍下”<sup>4)</sup>という黒地を染めるための重ね染は、現代にも伝わる染色方法であ

表3 女子美染織コレクション 小袖・小袖裂の染料分析 (番号): 新たな分析結果

通し番号ほか	所蔵番号	名称	時代	作品	試料色	色素分析結果( )は類似度0.95以下							
2010~12年度科 研費研究	2205-9	熨斗雪輪模様小袖	17世紀 慶長小袖		黒	ベルベリン	(8)	1101-591	茶地丸紋散し模様裂	16世紀 桃山時代		黒	ベルベリン インディゴ
	2205-43	小花雲変わり菱繫模様小袖	17世紀 慶長小袖		黒赤	黒;ベルベリン 赤;ベルベリン カーサミン	(9)	1101-656-2	茶地扇面短冊に桜模様裂	16世紀 桃山時代		黒	採取量が少ないため未検出
	2205-48	熨斗草花模様小袖	17世紀 慶長~寛文		黒白	黒;ベルベリン 白;色素検出されず	(10)	1101-89	朱地流水に芦模様小袖裂	17世紀 慶長小袖		赤	ベルベリン カーサミン
	2205-82	蝶捻花模様小袖	17世紀 寛文小袖		黒	ベルベリン カーサミン	(11)	1101-96	赤白黒染分縫箔裂	17世紀 慶長小袖		黒	インディゴ (ブラジリン)
							(12)					赤	ベルベリン カーサミン
							(13)	1101-83-1	黒地小花模様裂	17世紀 慶長小袖		黒	ベルベリン インディゴ
(1)	1101-75-1	赤地稲穂丸紋散し模様裂	16世紀 桃山時代		赤	カーサミン	(14)	1101-84-1	白黒染分地小花模様裂	17世紀 慶長小袖		黒	ベルベリン (インディゴ)
(2)	1101-75-3	赤地稲穂丸紋散し模様裂	16世紀 桃山時代		赤	カーサミン	(15)	1101-121	松皮段文撫子花鹿の子縫箔裂	17世紀 慶長小袖		黒	ベルベリン (カーサミン)
(3)	1101-76	白紅染分地撫子朝顔模様裂	16世紀 桃山時代		赤	ベルベリン ブラジリン	(16)	1101-202	黒地松鶴亀模様裂	17世紀 慶長小袖		黒	ベルベリン
(4)	1101-82-2	赤地石畳模様裂	16世紀 桃山時代		赤	カーサミン (ブラジリン)			赤縷子地絞り染裂	18世紀		赤糸	ベルベリン カーサミン
(5)	1101-83-2	白紅染分地菊唐草模様裂	16世紀 桃山時代		赤	カーサミン	(17)	1101-261	紅地松秋草岩縫絞り裂	17世紀 慶長小袖		赤	ベルベリン カーサミン
(6)	1101-257	赤地桐短冊模様裂	16世紀 桃山時代		赤	ベルベリン	(18)	1101-267	赤黒茶染分地桜紅葉模様裂	17世紀 慶長小袖		黒	ベルベリン インディゴ
(7)	1101-259	白茶地蓮池花丸紋散し模様裂	16世紀 桃山時代		黒	ベルベリン インディゴ (カーサミン)			黒地小花入亀甲散し模様裂	17世紀 慶長小袖		黒	インディゴ
							(19)	1101-358	黒地小花入亀甲散し模様裂	17世紀 慶長小袖		赤糸	クルクミン
							(20)	1101-501	菊模様繡取絞り染め裂	17世紀 慶長小袖		黒	ベルベリン (インディゴ)
							(21)	1101-196	茶地宝尽し模様腰巻裂	18~19世紀 江戸時代		黒	ベルベリン インディゴ
							(22)	1101-197	紺地宝尽し模様腰巻裂	18~19世紀 江戸時代		黒	ベルベリン カーサミン
											赤糸	ベルベリン カーサミン	

る。また、正倉院の御物に、紅花に黄檗が重ねて染められた科学的な報告<sup>5)</sup>や本分析結果から近世の小袖も黄檗または鬱金と紅花の重ね染が行われていたことがわかる。しかし、「熨斗雪輪模様小袖(2205-9)」「小花雲変わり菱繫模様小袖(2205-43)」「熨斗草花模様小袖(2205-48)」のように、紅花が用いられていない黒地から黄檗の色素が同定されたことは、新たな知見であった。

本研究では、さらに分析数を増やして、黒染めに黄檗を用いた理由を明らかにすることを目的とした。慶長裂に先立つ桃山裂、17、18世紀の小袖裂の分析も行った結果、これらからも多くベルベリンが検出された。

『染物重寶記』<sup>6)</sup>「黒の部并品ある事」の項には、本紅を用いた紅・桔梗・黒紅染の見分け方が記され、“黒紅ハ金屏にかけて見れば、本色ハあかくひかり。まがひは黒くつやなしといへり”という記述がある。本研究結果を精査し、さらに

文献を含めた研究を進め、紫外線ランプの照射で蛍光を発する黄檗と紅花色素の特質が、近世の人々にどのように評価され黒染めに必要とされたのか、高価な染料であり華やかな色彩である紅花を、黒の染料で覆う美意識などについても、明らかにしたいと考えている。

表4 株式会社千總所蔵 小袖・小袖裂染料分析 (番号)：新たな分析結果

通し番号ほか	所蔵番号	名称	時代	作品	試料色	色素分析結果( )は類似度0.95以下							
2013~14年度科 研費研究	079	白綾子地襷垂れ文様小袖	17世紀江戸時代		黒白	黒：ベルベリン 白：インディゴ	(39)	263-24	菊竹割付文様	17世紀慶長小袖		黒	カーサミン
	111	白絹縮地漆取に花籠文様小袖裂	18世紀江戸時代		赤	ベルベリン カーサミン	(40)	263-41	松に亀文様	17世紀慶長小袖		黒	カーサミン
							(41)	263-42	慶長文様	17世紀慶長小袖		黒	カーサミン
(23)	206-1	扇面蝶丸模様(仮)	16世紀桃山時代		黒	ベルベリン カーサミン	(42)	263-43	慶長文様	17世紀慶長小袖		黒	カーサミン
(24)	206-3	垣に藤(263-22と同じ)	16世紀桃山時代		黒	採取量が少ないため未検出	(43)	287-204	慶長文様	17世紀慶長小袖		黒・赤	黒地：インディゴ 赤地：ベルベリン、 カーサミン
(25)	263-6	扇面小花	16世紀桃山時代		黒	クルクミン(ブラジリン)	(44)	315-336	唐草に竹文様	17世紀慶長小袖		黒	ベルベリン
(26)	263-7	流水に扇	16世紀桃山時代		黒	色素未検出	(45)	263-1	松に蝶・腰巻	17世紀江戸時代		黒	ベルベリン
(27)	263-22	垣に藤	16世紀桃山時代		黒	ベルベリン	(46)	283-419	寛文菊花文様	17世紀江戸時代		赤	ベルベリン カーサミン インディゴ
(28)	149	疋田吉祥山道文様袷	17世紀慶長小袖		黒紅	(ブラジリン)	(47)	282-326	菊楓に花卉	17世紀江戸時代		赤	ベルベリン カーサミン
(29)	206-4	段替り菊模様(仮)	17世紀慶長小袖		黄	ベルベリン クルクミン カーサミン	(48)	290-120	竹に紐文様	17世紀江戸時代		黒	(インディゴ)
(30)	206-5	椀山道模様(仮)	17世紀慶長小袖		黒	インディゴ	(49)	290-125	寛文疋田枝櫻	17世紀江戸時代		赤	ベルベリン カーサミン
(31)	206-6	雪持唐松模様(仮)	17世紀慶長小袖		黒	ベルベリン ブラジリン	(50)	315-408	波に取方菊文様	17世紀江戸時代		黒・赤	黒地：ベルベリン カーサミン、クルクミン、 ブラジリン 赤地：ベルベリン カーサミン、(クルクミン)
(32)	206-7	花模様(仮)	17世紀慶長小袖		黒	ベルベリン(ブラジリン)	(51)	156	柴垣に菊文様	17~18世紀江戸時代		黒	カーサミン クルクミン ベルベリン
(33)	206-8	松紅葉模様(仮)	17世紀慶長小袖		黒	(ブラジリン)	(52)	263-29	波頭格子	17~18世紀江戸時代		黒	カーサミン
(34)	206-9	松鳥居網干模様(仮)	17世紀慶長小袖		黒	(ブラジリン)	(53)	263-48	松竹梅亀甲鶴文様・腰巻	17~18世紀江戸時代		黒・藍系	黒地：インディゴ、 ブラジリン 藍系：インディゴ、 ブラジリン、クルクミン
(35)	206-10	紅葉模様(仮)	17世紀慶長小袖		黒	ベルベリン カーサミン	(54)	286-203	斜唐草文様	18世紀江戸時代		黄	インディゴ クルクミン
(36)	207-15	蓮山に松竹梅飛鶴	17世紀江戸時代		黒	色素未検出	(55)	130	瑞花吉祥宝文様	18~19世紀江戸時代		黒	ベルベリン ブラジリン
(37)	263-8	慶長文様	17世紀慶長小袖		黒・赤	黒地：色素未検出 赤地：ベルベリン、 カーサミン	(56)	207-9	亀甲に菱取吉祥文	18~19世紀江戸時代		黒	色素未検出
(38)	263-9	慶長文様	17世紀慶長小袖		黒	色素未検出							

## 4. 分光分析

### 4-1. 目的

染織品の色彩の調査をする場合、非破壊検査法の測色法には、CIEXYZ (1931) 表色系の3刺激値を測光し、輝度や色度座標を測定する方法と分光反射光の測定を行う分光分析方法とに大別される。前者はハンディな測定機が多く、価格も抑えられている。染織品の色彩に関する研究の多くはこのような色情報の報告である<sup>7,8)</sup>。後者は各波長に対する反射光を測定するものである。測定機は比較的大型であり、高価なものが多い。染料の種類により分光反射特性は異なるため、染料の推定には分光データが重要な情報となる。しかし、HPLCと比較すると特徴点が明確でなく、一般的に分光反射特性では染料の推定が困難とされている。そのため、これまでの報告は少ない<sup>9,10)</sup>。佐々木らは、染織品の分光分析による染料の推定では、繊維素材との交互作用、重ね染めの影響、媒染の影響等を排除すれば、染料によっては確実に推定できると報告している<sup>9)</sup>。そこで、本研究では、分光分析により非破壊で染料の推定を行う解析手法を確立することを目標に研究を行っている。本稿では、HPLCによる染料の抽出結果が得られている女子美染織コレクションおよび株式会社千總が所蔵する小袖裂について分光分析を行い、そのデータから染料の推定を試みた。これまでの分光分析に使用されていた測定機では、1回の測定で1か所且つ1つの分光データが得られ、広い領域の分光データの取得は困難であった。本学染織文化資源研究所が導入した測定機により、測定対象の全面に対し精密な分光データを取得することが可能となっている。

### 4-2. 測定方法

#### 4-2-1. 測定装置

染織布の測定は、暗室内にアングルを組み立て（縦×横×高さ：120cm×90cm×150cm）、測定機と蛍光灯（FL20s・D-EDL-D65、Toshiba）を4本設置する（図1）。2次元分光測定機はアングル上部中央に下向きに設置し、そこを囲むように蛍光灯を4本取り付ける。測定機から机までの距離は80cmであり、机上、測定機真下に測定対象を設置する。机上の照度は、中心部で270 lx程度である。測定機の有効画素数は1376×1042、測定波長範囲は380nm～780nm、1nm間隔で測定する。各試料で、分析を行いたい染色部位が含まれるよう広範囲での測定を行う。1回の測定につき、



図1（左）測定風景（右）2次元分光放射輝度計（SR5000H）  
暗室内にアングルを組み立て、アングル上部に2次元分光放射輝度計を設置。

5分程度の測定時間を要する。

#### 4-2-2. 比較試料の種類、測定

非破壊分析で科学的な分析を行うためには、既知の試料の分光分析データとの比較が基本となる。既知の比較試料として、代表的な天然染料8種類、そのうち2種類は媒染剤が異なる2種で染色した染織布（計10種類）を用いる（表5）。これらの試料の分光測定を行う。

表5 比較試料（染料の種類と媒染剤）

No.	天然染料	媒染剤
1	黄檗	アルミ
2	藍	なし
3	うこん1	アルミ
4	うこん2	木酢酸鉄
5	西洋茜	酢酸アルミニウム
6	蘇芳	アルミ
7	紅花（黄）	錫酸ナトリウム クエン酸
8	紅花（赤）	炭酸カルシウム クエン酸
9	渋木1	木酢酸鉄
10	渋木2	アルミ

#### 4-2-3. 女子美染織コレクション、株式会社千總の裂の測定

表3および表4の作品のうち、分光測定を行った作品を表6および表7に示す。“通し番号”は表3および表4と一致している。分光測定は出来る限り広範囲で測定し、1画素ごとの分光データを取得した。そして、測定された画素ごとの分

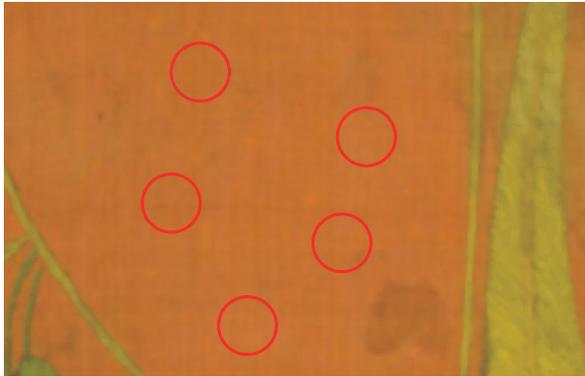


図2 赤丸の内部の全ピクセルの分光データが取得される。

光データは、測定機専用のソフトで画像として確認し、分析を行いたい染織布の範囲を選択した。分析範囲の選択例を図2に示す。それらの部位の分光データを csv データとして出力し、その平均値を求めた。

### 4-3. 結果

#### 4-3-1. 分光放射輝度

表5の試料の分光放射輝度の結果を図3に示す。なお、HPLCの分析を行った試料の一部は分光測定を行っていない。横軸が測定波長領域 (nm)、縦軸は正規化放射輝度を示す。測定された分光データは、照明光の放射輝度に依存するため、照明光の特性の影響を取り除く必要がある。そのため縦軸は、照明光を直接測定した分光データで割ることで正規化を行っている。紅花(赤)、西洋茜や蘇芳など赤系の染料は550nm付近から放射輝度の上昇がみられた。黄色系の黄檗やうこんは450nm付近から放射輝度が上昇した。これらの分光データをもとに、染料の推定を行う。女子美染織コレクションの分光放射輝度の結果を図4に示す。結果は、試料色が赤、黄、藍の作品を赤系、黒の作品を黒としてまとめた(試料色は表3参照)。(a)が赤系、(b)が黒の結果である。分光データの特徴をみると、(a)では(1)、(2)のように、550nm付近から急激に放射輝度が上昇、750nm付近でピークとなっている。これは紅花(赤)と同様の傾向を示しているため、紅花(赤)が染料に含まれると推定できる。550nm付近で急激な上昇がみられないものもあり、これらは黄檗やうこんの特徴に近い。(b)の黒では、波長の増加に伴い放射輝度が単調に上昇する傾向を示した。また、(a)と同様に750nm付近でピークに達したが、赤系の結果に比べると波長全域にわたり減少している。波長全域で放

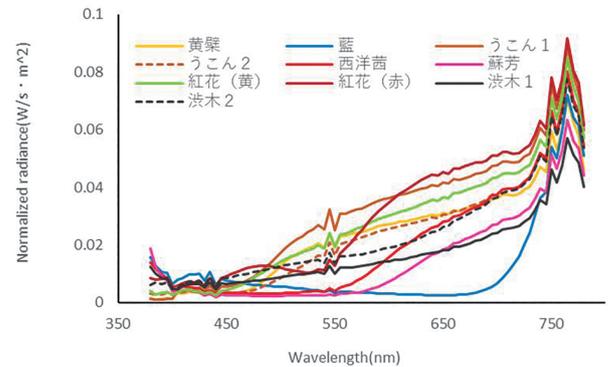


図3 比較試料10種類の分光放射輝度の測定結果横軸が測定波長、縦軸が照明光で正規化した分光放射輝度を示す。

射輝度は低く、波長による放射輝度の変化はほとんどみられなかった試料が複数みられた。株式会社千總所蔵試料の分光放射輝度の結果を図5に示す。結果は、図4と同様に、試料色が赤、黄、藍の作品を赤系、黒の作品を黒としてまとめた(試料色は表4参照)。(a)は赤系の結果、黒(黒紅)は多数のため、放射輝度の最大値が比較的高い試料を(b)、低い試料を(c)として示した。(a)から図4(a)と同様に、550nm付近から放射輝度が急激に上昇しているものと、なだらかに上昇が続くものがみられた。図5(b)、(c)も図4(b)と同様の傾向を示した。

#### 4-3-2. 染料の推定

これまでの分光分析による染料の推定方法として、分光データの凹凸のピーク値の波長を読み取り、特徴が類似している染料を選び出すという見目の判断が行われてきた<sup>9,10,11)</sup>。しかし、この方法は曖昧な指標であり、より客観的な解析手法が望まれる。本研究ではこの方法に加えて、より客観的な指標として分光データ間の相関関係に着目した。分光データ間の相関係数を求め、相関値が高い分光データを染料として推定する試みを行った。表5の10種類の染織布の分光データに本研究の対象の各試料の分光データを加え、11種類の布の分光データ間で全相関値を求めた。なお、分光データの絶対値の影響を除去するため、10種類の分光データは、放射輝度の最大値と最小値で正規化を行っている。対象試料と相関の高い順に3位まで求めた結果が表6(女子美染織コレクション)と表7(株式会社千總所蔵)である。空欄は相関係数が0.6以下であり、相関がみられる試料がなかったことを示す。また、HPLCから得られた色素から同定された染料(以下、“HPLCによる同定

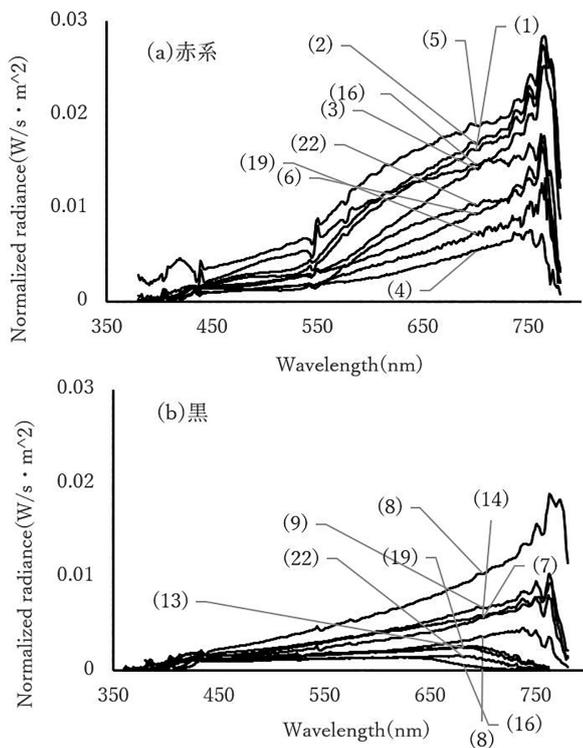


図4 女子美染織コレクションの分光放射輝度の測定結果

染料”)の紅花は、推定染料の紅花(赤)のことを指す。表6の赤系の結果をみると、HPLCによる同定染料が紅花の試料は、紅花(赤)が推定1位となった。HPLCによる同定染料が黄檗の試料は黄檗が推定2位あるいは3位となった。このように、推定3位まででみると、分光データの相関係数による染料の推定は可能であることが示された。HPLCによる同定染料が1つの場合は推定結果が一致していた。しかし、HPLCによる同定染料で紅花でない試料でも紅花(赤)が推定1位となっている。これは、推定が誤りであった可能性も考えられるが、HPLCによって同定されなかった染料が、今回のように測定領域が広範囲になったことで実際に使用されていた染料が選ばれた可能性も示唆される。黒の結果をみると、HPLCによる同定染料では黄檗、藍、紅花(赤)がみられた。推定結果から、3つの試料で黄檗が3位になったが、藍や紅花(赤)は3位までに入らなかった。また、相関係数が0.6以下のものも多くみられた。表7の赤系の結果をみると、HPLCによる同定染料は黄檗と紅花(赤)、うこんであり、赤系の推定結果も多くは黄檗、紅花(赤)、うこんと同様の染料が推定された。これらの結果から、赤系の染料はある程度推定可能であることが示されたといえる。黒の結果から、(23)、(25)、(31)など、黄檗、紅花(赤)、うこんで推定結果が一致していた。一方、誤った推定結果や相関係数が低いものも多くみられた。推定が正しく行われている試料は、図5から放射輝度の最大値が比較的高い傾向がみられた。また、HPLCにより染料が同定されなかった試料に対し、相関のある染料が推定された。これは、これ

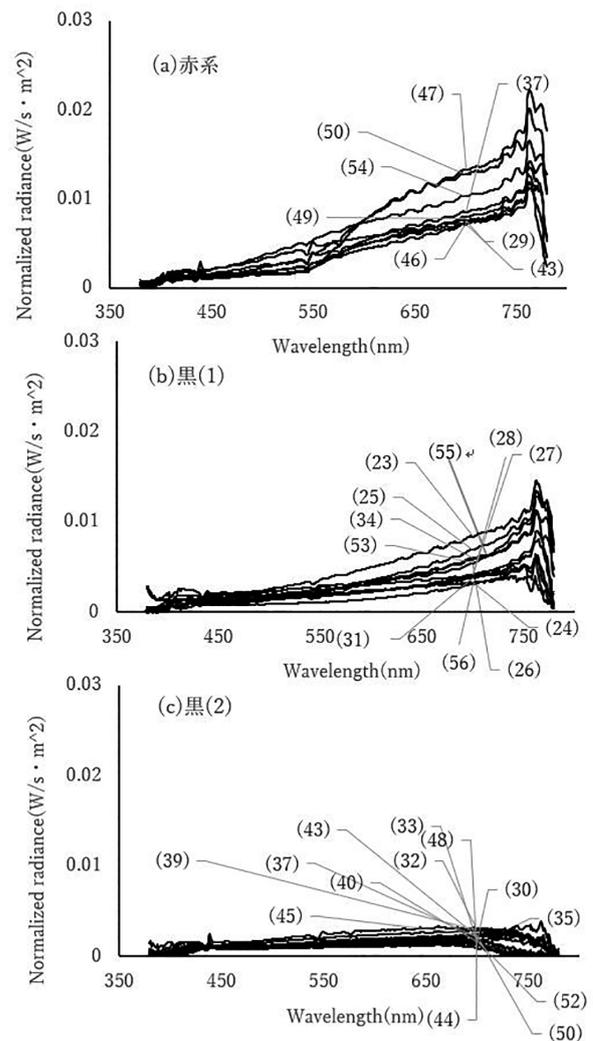


図5 株式会社千總所蔵の分光放射輝度の測定結果

らの染料が実際には使用されている可能性も考えられる。

#### 4-4. 考察

分光分析のデータから相関係数を基に染料の推定を行った結果、多くの赤系の試料で紅花(赤)、黄檗などの染料の推定が一致していた。また、黒の試料の一部で、黄檗、紅花(赤)、うこんの染料の推定が可能であった。これらの結果から、分光分析による染料の推定は有効な手段であるため、黄檗などの紫外光に反応する染料の特徴の抽出はできない。しかし、可視域でのデータのみでも分光特性の特徴を捉えることができたと言える。しかし、黒では染料が推定できる確率が低かった。これは分光データの特徴量の違いと推測される。赤系の試料は比較的彩度が高いものが多く、分光データに顕著な凹凸がみられるため、染料の分光特性が明確に現れやすい。このことは、黒で染料が推定できた試料は、放射輝度が高いものであったことからわかる。一方、黒で分光データが波長全域にわたり放射輝度が低く、凹凸が少ないと、染料の推定は困難になる。また、複数の染料が使用されている重ね染めは、減法混色の原理から、

表6 染料の推定結果（女子美染織コレクション）  
比較試料の分光データとの相関値が高い染料を順に3位まで選出。  
赤字はHPLCによる同定染料と一致していたもの。  
空欄は相関係数が0.6以下であったものを示す。

通し番号	試料色	HPLCで抽出された色素から同定された染料		推定1位	推定2位	推定3位
(1)	赤	紅花		紅花(赤)	紅花(黄)	黄檗
(2)	赤	紅花		紅花(赤)	紅花(黄)	黄檗
(3)	赤	黄檗	蘇芳	紅花(赤)	茜	紅花(黄)
(4)	赤	紅花		紅花(赤)	黄檗	紅花(黄)
(5)	赤	紅花		紅花(赤)	黄檗	紅花(黄)
(6)	赤	黄檗		紅花(赤)	紅花(黄)	黄檗
(7)	黒	黄檗	藍	うこん1	黄檗	紅花(黄)
(8)	黒	黄檗	藍	うこん1	紅花(赤)	黄檗
(9)	黒			うこん1	黄檗	紅花(赤)
(13)	黒	黄檗				
(14)	黒	黄檗		紅花(赤)	黄檗	紅花(黄)
(16)	黒	黄檗				
(16)	赤	黄檗		うこん1	黄檗	紅花(赤)
(19)黒	黒	藍				
(19)赤	赤	うこん		紅花(赤)	紅花(黄)	黄檗
(21)	黒	黄檗	藍	うこん2	紅花(黄)	渋木2
(22)	黒	黄檗	紅花			
(22)	赤	黄檗	紅花	紅花(赤)	黄檗	紅花(黄)

染料が重なるほど分光データの放射輝度は低下し、放射輝度の凹凸の特徴は減少していく。今回の解析手法ではこれらのデータに対する対応が出来ておらず、今後は重ね染めを考慮した解析手法に改良していく必要がある。

今回の染料の推定ではHPLCにより染料が同定されなかった染料が推定結果として選ばれたものが多い。また、例えば(34)のように、HPLCでは染料の抽出がみられなかった試料に対し、紅花や黄檗の推定を行っている。これは黒の“紅下”による重ね染めである可能性が十分考えられる。このように、HPLCと異なる推定染料が選ばれた場合、染料の推定の誤りである可能もある。しかし、HPLCは染織布の微量な糸の測定結果を示している。2次元放射輝度計による測定は、染織布を2次元面として精密にデータを取得できるため、より多くの種類の染料を抽出できる可能性が高い。今後、この利点を生かした解析手法を提案していきたい。

## 5. まとめと今後の研究について

女子美染織コレクションと株式会社千總が所蔵する桃山時代から江戸時代前期の小袖裂について、赤色と黒色を中心に染料分析を行った。HPLCの分析結果から、赤系で抽出された染料としては、紅花の色素であるカーサミン、黄檗の色素であるベルベリンが単独で抽出されたものと、両色素が抽出されたものがみられた。また、黒ではカーサミンや

表7 染料の推定結果（株式会社千總所蔵）  
比較試料の分光データとの相関値が高い染料を順に3位まで選出。  
赤字はHPLCによる同定染料と一致していたもの。  
空欄は相関係数が0.6以下であったものを示す。

通し番号	試料色	HPLCで抽出された色素から同定された染料				推定1位	推定2位	推定3位
(23)	黒	黄檗	紅花			紅花(赤)	紅花(黄)	黄檗
(24)	黒					うこん1	黄檗	紅花(赤)
(25)	黒	うこん				渋木2	うこん2	紅花(黄)
(26)	黒					茜	渋木2	渋木1
(27)	黒	黄檗				渋木2	渋木1	茜
(28)	黒紅					うこん1	黄檗	紅花(黄)
(29)	黄	黄檗	うこん			うこん1	黄檗	紅花(黄)
(30)	黒	藍						
(31)	黒	黄檗				黄檗	うこん1	紅花(赤)
(32)	黒	黄檗						
(33)	黒							
(34)	黒					紅花(黄)	黄檗	紅花(赤)
(35)	黒	黄檗	紅花					
(36)	黒							
(37)黒	黒							
(37)赤	赤	黄檗	紅花			紅花(赤)	黄檗	紅花(黄)
(39)	黒	紅花						
(40)	黒	紅花						
(43)	黒	藍				紅花(赤)	紅花(黄)	黄檗
(43)	赤	黄檗	紅花					
(44)	黒	黄檗						
(45)	黒	黄檗				うこん1	黄檗	紅花(黄)
(46)	赤	黄檗	紅花	藍		黄檗	紅花(黄)	紅花(赤)
(47)	赤	黄檗	紅花			紅花(赤)	紅花(黄)	うこん2
(48)	黒							
(49)	赤	黄檗	紅花			紅花(赤)	うこん2	紅花(黄)
(50)黒	黒	黄檗	紅花	うこん	蘇芳	うこん1		
(50)赤	赤	黄檗	紅花			紅花(赤)	黄檗	紅花(黄)
(51)	黒	黄檗	紅花	うこん		渋木1	蘇芳	茜
(52)	黒	紅花				紅花(赤)	黄檗	茜
(53)黒	黒	藍	蘇芳			渋木2	渋木1	うこん2
(53)藍	藍	藍	うこん	蘇芳		渋木2	渋木1	藍
(54)	黄	藍	うこん			黄檗	うこん1	紅花(黄)
(55)	黒	黄檗	蘇芳			紅花(黄)	うこん2	黄檗
(56)	黒					渋木2	紅花(赤)	紅花(黄)

ベルベリン、藍の色素インディゴが検出され、黒地の染めに黄色色素、紅色色素、藍色色素が用いられていることがわかった。しかし、黒地で抽出された色素がどのように用いられたか不明な点が多く、使用染料はもとより、染め重ねの順序など、今後さらに多くの試料を調査することで黒染めについて明確にしていく必要がある。

HPLCは、試料となる糸の採取を必要とし、文化財への活用が難しいため、平行して分光分析による非破壊分析もを行い、分析結果の比較照合を行った。女子美染織コレクシ

ョンの小袖裂に加え、株式会社千總の協力を得られたことにより、分析数を増やすことが可能となった。2次元放射輝度計による分光分析により、染料の推定を行った。推定結果と HPLC の抽出染料を比較すると、赤系の試料の多くで紅花（赤）、黄檗などの推定染料が一致していた。黒の試料でも推定染料とかなり一致した傾向がみられた。これらの分光データは放射輝度が高く、減法混色の理論から、単一の染料が使用されている場合が多い。このように、単色で染色された染料については HPLC 分析と分光分析で同じ結果を得ることができた。本稿では、色彩学研究に関して長期間蓄積された知見と研究方法に基づく分析に加え、最新鋭の光学測定手法を用いることで非破壊の染料分析技術の確立を目的とした報告となった。染織文化財に使用されている天然染料を明らかにし、江戸時代を中心とする染織文化の豊かさを科学的に立証することを目指す有意義な研究となった。

今後の研究課題としては、本研究では既知データとして 10 種類の試料を用いたが、既知データの種類（染料や媒染剤）をさらに充実させる必要がある。また、重ね染めによる放射輝度の低下を踏まえた既知データの作成も必要である。さらに、太陽光照射により分光データが変化することが明らかになっているため<sup>12)</sup>、このような退色による影響も既知データに反映させたい。これらの統合解析調査を進め、調査資料の母体数を増やすことにより、既存の研究成果を再検証するとともに、非破壊による分析技術の確立を目指す。この技術の確立は、染織文化財に使用されている天然染料を詳らかにし、江戸時代を中心とする染織文化の豊かさを科学的に立証することに繋がると考える。研究所では、今後も豊かな女子美染織コレクションを活かした調査・研究を進め、染織品の究明と文化の発展に貢献する。

## 付記

本研究は、2016 年度採択の私立大学研究ブランディング事業により実施しました。

## 謝辞

株式会社千總、一般社団法人千總文化研究所 所長 加藤結理子氏をはじめ、株式会社島津テクノリサーチ 試験解析事業部 分析計測センターに多くのご協力を賜りました。記して御礼申し上げます。

## 註および参考文献

- 1) 2018 年度その他館への作品貸出が 2 件、画像の貸出が 10 件であった。
- 2) 2002 年度に担当した東京国立博物館所蔵「水浅葱練緯地 蔦模様三葉葵紋付辻が花胴服」修理において、所蔵者との協議により、劣化と変色が著しい裏裂の色を特定するために、共立女子大学齊藤昌子教授（当時）に HPLC による染料分析を依頼。齊藤氏は、HPLC により染織文化財の染料を同定した多くの実績がある。
- 3) ①岡田宣世（2005）修復から見た寛文小袖、『國華』第千三百十四號、國華社、pp.31-32。東京国立博物館所蔵「黒茶 縮子地橘熨斗模様小袖」の修復時に、左衽上部に「戸尔下くろき地」という染の指示書きを確認。紅（べに）を下染めにした黒（くろ）地と推測。  
②紅と黒が含まれる染め色として、「黒紅」が挙げられる。元和二年（1616）「徳川秀忠大奥老女呉服注文書」に、“一くろへにのそめ物 三つ（以下略）”をはじめ、東福門院と姫宮たちの注文控えに多くの「黒紅」の記述がある。山根有三（1962）『小西家旧蔵光琳関係資料とその研究』、中央公論美術出版、p. 24。  
ほかに、万治三年（1660）刊『女諸礼集』には、2 図の小袖模様「地くろべに」と記される。寛文六年（1666）の『御ひいなかた』では、小袖模様の雛形 100 図中、黒べにの地色が 12 図、延宝五年（1677）『新板小袖御ひいなかた』では、「わかしゅう こしやうふうのもやう」に、黒べに 1 図。「おくかたふう とめ袖もやう」26 図中、黒べにが 5 図。天和四年（1684）『新板當風御ひいなかた』には 2 図、貞享三年刊（1686）『諸国御ひいなかた』には、2 図の記載がある。小袖模様雛形本では、時代が下がるとともに“くろべに”の記載は少なくなるが、黒、けんぼうという黒染めも併記されている場合が多く、黒紅はそのいずれとも色が異なるものと考えられる。  
明和 9 年（1772）『諸国手染草』には、黒紅染について具体的な染材と染法、および藍下地を伴う黒染め「びんろうじ」などの染法も記されている。
- 4) 寶永二年（1705）『萬寶鄙事記』巻四 第十二 染物の項に、“檳榔子染 黒色也（中略）先下地を藍にてそら色に染（後略）”とある。高橋新六（1934）『増補京染の秘訣』、はくおう社、p. 276 には、明治 30 年代半ばまで、京都では紋付の黒染めに本檳榔子染が盛んに行われ、紅下檳榔子の染色も行われたとある。現代では、化学染料も用いられている。
- 5) 中村力也（2011）、紅花染めの用いられた正倉院染織品、『正倉院紀要』第 33 号、宮内庁正倉院事務所、p. 22。“紅花の確認されたすべての部分で、黄檗が併用されており、紅花と黄檗の重ね染めにより（以下略）”とあり、三次元蛍光分光分析によって、8 世紀の染織品にすでに紅と黄檗の重ね染めが用いられていたと報告。
- 6) 文化八年（1811）刊、“まがひ”は、蘇木による下染め。
- 7) Paul, M. W., Glen, R. C. “The ozone fading of traditional Japanese colorants”, *Studies in Conservation*, 33, 1988,

pp.29–40.

- 8) Omar, A. “Preparation of experimental deteriorated dyed textile samples simulated to ancient ones” , International Journal of Conservation Science, 6 (2), 2015, pp.151–164.
- 9) 佐々木良子、佐藤昌憲、肥塚隆保、河合貴之、前川善一郎、佐々木健「反射分光分析法による文化財染織品に用いられた天然染料の同定」、日本文化財科学会誌、40–41、2000、pp.1–15.”
- 10) 佐々木良子、「科学の眼で文化財染織品を視てみると……」、繊維学会誌、64–1、2008、pp.36–44.
- 11) Gulmini, M., Idone, A., Diana, E., Gastaldi, D., Vaudan, D., Aceto, M. “Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weak points of a non-invasive approach“, Dyes and Pigments, 98, 2013, pp.136–145.
- 12) Kaori Segawa, Ayako Osaki , and Katsuaki Sakata “Spectral analysis of historical dyed textile”, THE VISUAL SCIENCE OF ART CONFERENCE 2018, Conference program, 2018, pp.29–30.

### **Dye analysis of Kosode fragments from the Momoyama period to the early Edo period**

OKADA Nobuyo / SEGAWA Kaori / FUJII Hiroko

The dye analysis was mainly done in red and black dye at Kosode fragments from the Momoyama period to the early Edo period, owned by the Joshibi University of Art and Design Art Museum and Chisso Cultural Research Center Institute.

In addition to destructive analysis, dyes are comprehensively analysed by means of spectral reflectance analysis in order to establish non-destructive analysis techniques.

As a result of dye analysis, berberine (Kihada), cassamine (Benibana), indigotin (Indigo) were detected from black dye. Overprinting “Beni-shita” and “Ai-shita” for dyeing darkness is a modern dyeing method, but it is a new discovery to use yellow pigments to overlay and mix colors. We identified dyes from spectral reflectance data and showed the results matched dye analysis when single dye was contained. However, it is not clear yet how to dye with black dye after indigo or Benibana dyeing. Therefore, we would like to clarify black dyeing by investigating more samples in the future, including the order of dyeing, as well as the dye used.