

天然染料の色彩と非破壊分析

(武庫川女子大学) ○古濱 裕樹

<天然染料と合成染料で染まる色の違い>

天然染料は様々な色を染めることができるが、合成染料と比較すると、その色の範囲は限られている。このことは経験的には当然のこととして認識されていようが、実際に染まる色がどの程度のものかは客観的に示されていなかった。そこで、筆者は多数の染色物を分光測色し、天然染料と合成染料で染められる色彩の相違を明らかにした。それぞれの色彩を CIELAB 色度図 (D65 光源) に示すことで、各色相における彩度の限界値、つまり最も鮮やかな色を可視化することができた。そこから、天然染料では色相角 $h: 15 \sim 110^\circ$ 、つまり僅かに黄みの入った赤色から橙色、黄色をへて僅かに青みの入った黄色に至るまでの色相で高彩度の色が染まること、特に $h: 78 \sim 100^\circ$ の黄色は彩度 C^* が 100 に達し、合成染料と遜色のない鮮やかな色が染まっていることが示された。反対に、それ以外の色相では合成染料と比べ鮮やかな色が染まっていなかった。特に $h: 160 \sim 345^\circ$ 、つまり僅かに黄みの入った緑色から青緑、青、青紫、紫、赤紫をへて、僅かに黄みが入った緑色に至るまでの色相においては C^* の最大値は 30 程度であり、鮮やかな色はなかった。

黄色の天然染料にはアルカロイドのキハダ、カロテノイドのクチナシ、フラボノイドのエンジュなど鮮やかな色素がみられる。これらの染料で夾雑物を排除する色素抽出、染色法をとれば、鮮やかな黄色が染まる。赤色の天然染料で鮮やかなものはコチニールやラック、茜、紅花などであり、中には C^* が 62 程度に達するものもあるが、黄色の彩度には及ばないため、黄色との混色で得られる橙色の C^* も赤みの強い色では 60 程度、黄みの強い色では 80 程度になるのである。極めて鮮やかな黄色、幾ばくか鮮やかな赤色に対して、青色は鈍い。藍は一定程度の濃さ（例えば慣用色名の浅葱色、縹色、藍色、紺色などの色）であれば、 $h: 240 \sim 280^\circ$ の色を染めるが、 C^* は低く、最大値でも 26 程度である。天然染料による緑色は青色染料と黄色染料の交染で得られるが、藍の彩度が低いため緑色の彩度も低かった。藍以外の青色染料では、クサギの実も藍と同程度の鮮やかさであるが、なかには藍では染まらない色が得られたこともあった。天然染料による紫色は、青色染料と赤色染料の交染か、単独の紫色染料で染められる。前者は藍の彩度が低いため、鮮やかにはならない。単独の紫色染料の紫根も C^* は 30 未満となり、藍と赤色染料の交染と同程度の鮮やかさである。貝紫や地衣類（ウメノキゴケなど）はそれらよりも鮮やかであるが、 C^* は 40 未満であった。天然染料で染まる鮮やかな色の限界は上に挙げた赤色、黄色、青色の 3 色とその交染で得られる色に、貝紫と地衣類を加えた色であり、図 1 のプロットが描く図像の輪郭がその色彩値を示している。

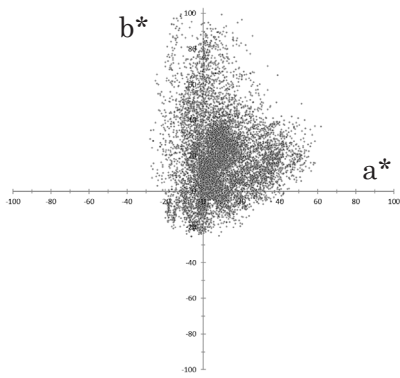
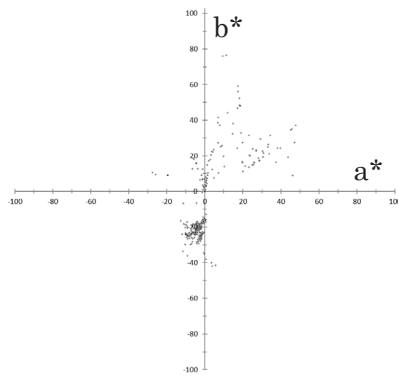
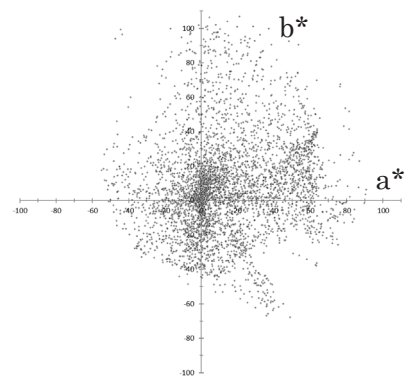
この図像の輪郭が今後広がる可能性もある。実用的な堅牢度が得られないアントシアニンやベタレインは除外しても、藍よりも鮮やかな青色染料を探索すれば良い。古くから黄色染料として使われたクチナシから得られる青色色素は 20 世紀後半に原理が解明され食用色素に使われ始めた。他にも食品加工時に青色が発現する現象が報告されている。また、藻類のスピルリナは堅牢性に難点があるが、鮮やかな青色を持っている。

無機化合物の天然色素、いわゆる天然の顔料には有機染料では染まらない鮮やかな色もある。天然物のみから得られる無機色素を繊維内部で生成させれば、方法的には鉱物染料と呼ばれるものであり、天然染料ともいえなくはない。青色のプルシアンブルーは 1706 年に発明されているが、これまでの調査からも合成染料出現以前の 19 世紀前半にはすでに染料として使われていた可能性が高い。クロムイエローも 1797 年に発明されている。それら無機色素染色物の色度図を図 2 に示した。

合成染料の色彩も天然染料同様に図 3 の色度図に示した。そのプロット分布は天然染料とは異なった。 $h: 305^\circ$ 、 $C^*: 83$ の紫色、 $h: 117^\circ$ 、 $C^*: 105$ の黄緑色などは合成染料にしかない極めて鮮やかな色であった。合成染料は種類が多く、今回の測色データはそのうちのごく一部に過ぎない。上記の紫色は塩基性染料、黄緑色は分散染料で、被染繊維が異なり混色はできないので、色度図のプロット分布の外縁内部の空白が今後のさらなるデータ取得ですべて埋まるということでもない。

以上は鮮やかさの極限を論じるものであった。 a^*b^* 色度図の色彩値プロットには明度 L^* の情報が示されていない。明度によって a^*b^* の分布は変わる。つまり、天然染料では染まらない鈍い色というものも存在する可能性がある。そこで、明度階層ごとの a^*b^* 色度図から、天然染料と合成染料の色彩を比較した。なお、ここでの天然染料には無機色素は含めなかった。

$L^* > 80$ は明るい色である。天然染料は、黄色が鈍い色から鮮やかな色まで数多く存在した。青緑色は

図1 天然染料染色物の a^*b^* 図2 天然顔料染色物の a^*b^* 図3 合成染料染色物の a^*b^*

藍の淡色やクサギの色であった。赤色や紫色は少なく、唯一のプロットはラックの無媒染で染めた綿で堅牢度も期待できず一般的には行われない染色処方のものであった。 C^* が15を超える緑色もなかった。一方で合成染料では、天然染料では見られない鮮やかな赤色、橙色、黄緑色があった。天然染料にはない鮮やかな青色や緑色もあった。鮮やかで淡い、いわゆるパステルカラーと呼ばれるような赤色や青色、緑色は合成染料特有のものであった。

$60 < L^* \leq 80$ のやや明るい色では、天然染料は h が $260 \sim 280^\circ$ の青色、 h が $165 \sim 180$ の緑色で C^* が10を超える色がほぼなかった。一方の合成染料は各色相が揃っている。鮮やかで明るい青色や緑色は合成染料特有のものであった。

$40 < L^* \leq 60$ は中程度の濃さの色である。天然染料でも青色や緑色が染まっていた。藍は濃淡によって色相が異なり、淡色では緑みが強く、中程度の濃さでは青みが強いという結果であった。また、天然染料、合成染料とも C^* が65を超える黄色の高彩度の色がなくなった。そのような色は染料では染まらない色であるといえる。合成染料は h が 90° から 135° にかけての色で C^* が45を超えるもの、いわゆる濃い辛子色がなかったが、天然染料では存在した。合成染料で染めることが困難だが天然染料では容易に染まる色があるのかについて、さらなる検討が必要であろう。

$20 < L^* \leq 40$ はやや濃い色である。天然染料では赤色と青色が多くなった。天然染料、合成染料ともに鮮やかな黄色はなくなった。鮮やかで濃い黄色や橙色は染料では染まらないといえる。合成染料は鮮やかな紫色がこの明度範囲に多数存在した。また、天然染料では $h: 180 \sim 240^\circ$ の濃い青緑色がなかった。一方で合成染料は $h: 60 \sim 80^\circ$ で C^* が20以上の鮮やかな濃い茶色がなかったが、天然染料では多数存在した。

$L^* \leq 20$ は濃い色である。天然染料では青色、茶色があった。紫色にある唯一のプロットは鹿皮を紫根で染めたもので地の色が強く影響している。濃紺色、濃茶色は天然染料で染まるが、暗い緑色や暗い紫色、暗い赤色は合成染料特有の色であった。

<天然染料染色物の非破壊分析法について>

染織品に使われた染料は経時的に分解していく。天然染料は紅花や蘇芳など分解しやすいものがある。古い染織品は文化財としての価値も高いが、制作当時の外観が大きく損なわれていないうちに適切に分析してアーカイビングしていくことが重要である。天然染料時代であった19C前半までの染織品の分析の重要性は言うまでもないが、19C後半から20C前半、日本においては明治期から昭和初期にかけての近代染織品も現代とは異なる染色技法や色材が用いられていることが少なくなく、今後その劣化の進行が顕在化していくとともに重要なこととみなされていくであろう。分析対象となる染織物が正倉院裂のように少量の限られたものしかなく、現代の技術で同じものを作ることが不可能な場合は、非破壊で分析する必要がある。その考えから、安土桃山時代から江戸時代の染織品も非破壊分析が望まれる。そこで、天然染料染色物の非破壊分析について検討を行った。非破壊分析法としては、可視反射スペクトルや三次元蛍光スペクトル、またハンドヘルド型の蛍光X線分析やラマン分光、近赤外分光などがある。まずは可視反射スペクトルを解析し微分スペクトルとして染料の推測を行った。

天然青色色素では、藍とクサギ、ログウッド、プルシアンブルーの区別が可能であった。二次微分スペクトルは繊維種によっても多少は変わるが、大きな違いはない。藍の二次微分スペクトルの綿と絹の相違を図4に示した。藍と黄色染料や赤色染料の交染では、双方の染料の特徴が現れて判断し易い場合と、特徴が打ち消されて判断に悩まされる場合がある。例えば、藍とコチニールや紫根の交染(図5)は判断しやすいが、藍と紅花やキハダの交染(図6)は藍の特徴的なピークが見出だせないことがある。

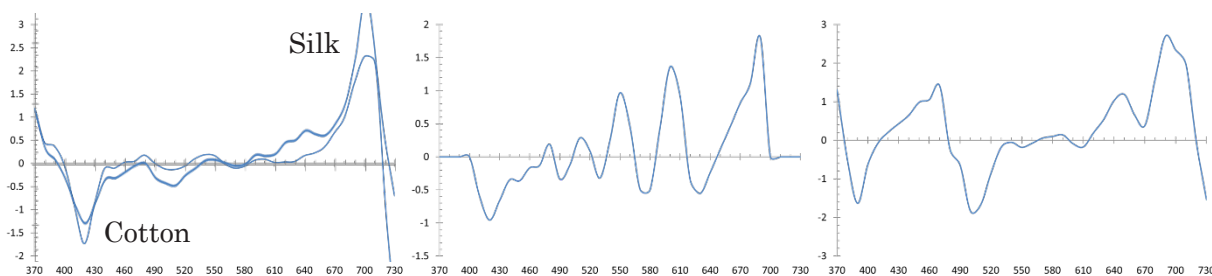


図4 藍の二次微分スペクトル 図5 藍・紫根交染のスペクトル 図6 藍・キハダ交染のスペクトル

天然赤色色素では茜、コチニール、紅花、赤色無機顔料の区別が可能であった。茜やコチニールは媒染金属が異なると二次微分スペクトル（図7）も変化した。また、同じ媒染金属でも明度が変わるとピーク波長の変化がみられた。アルミニウム媒染の濃淡による変化を図8に示した。一方で、紅花は濃淡や色相の違いによる二次微分スペクトル（図9）の変化が小さかった。藍も濃淡による二次微分スペクトルの変化は少ないため、媒染が二次微分スペクトルに影響を与えることが考えられる。媒染を要する染料においては金属種を考慮する必要があるが示された。後で詳しく述べるが、媒染金属は蛍光X線分析（XRF）で検出ができる。また、赤色無機顔料もXRFの併用が有効である。

以上のことから二次微分スペクトルによる染料の分析は、染織物に与えるダメージがほとんどないにもかかわらず有用な情報が得られる可能性が高いため、期待できる非破壊分析であるといえる。しかし、スペクトルの特徴が現れにくい無彩色や茶系統の色などの場合や3種以上の染料による複雑な交染が行われていた場合は判定が困難となる。また、地入れや繊維の黄変の影響などまだ検討せねばならないことも少なくない。

細かい色柄なども含めて可視反射スペクトルをより効率的に獲得する手法として、ハイパースペクトルカメラの活用が考えられる。可搬型ハイパースペクトルカメラ Specim IQ を使ってその有効性を検証した。光源はハロゲン灯を使用した。解析に耐えうる低ノイズのスペクトルを得るためには試料計測時に照射光源以外の他の人工光の入り込みを防ぐことが重要であった。ただ、現時点においては原理的にノイズが増幅される二次微分スペクトルでは色素固有のピークの検出が容易ではなかった。藍やコチニールの絹染色（図10）など特徴的なスペクトル波形を持った成分の検出は可能であったが、楊梅やコチニールの綿染色（図11）などの淡い色では困難であった。

蛍光X線分析では元素の検出が可能である。非破壊分析ではハンドヘルド型を使うことになり、大気雰囲気下での測定となるため、マグネシウムからウランまでの元素が検出可能である。金属糸の材質分析には大きな効果を発揮した。無機顔料の分析は鉄やクロム、チタン、水銀、鉛、ヒ素などの特徴的な元素で構成されたものは容易に検出できたが、カルシウムは各部位から広範に検出されるためカルシウム系の白色顔料の同定は容易ではなかった。染料の媒染金属の検出も可能で、鉄や銅、クロム、スズ媒染では低濃度の媒染でも検出できた。アルミニウムの検出は容易ではないが慎重な分析で見出させる可能性が示された。色素特有の金属を検出することで色素の同定に向けた情報が与えられる場合もあった。貝紫（図12）や合成染料のエオシンによる染色物からは臭素が検出された。

電子顕微鏡は破壊分析になり、かつモノクロ画像になってしまうため、非破壊分析で拡大して観察する場合はマイクロスコープが有効である。可視マイクロスコープでは200倍程度で染料と顔料の区別ができる場合が多かった。800倍ではより明確に示されるが、判断に迷うものもあった。近紫外マイクロスコープでは紅花やウコン、エオシンなど蛍光を発する色素が検出でき、交染されたものでも有効であった。近赤外マイクロスコープでは藍とプルシアンブルーの鑑別（図13）、墨とタンニン鉄媒染の鑑別が可能であった。

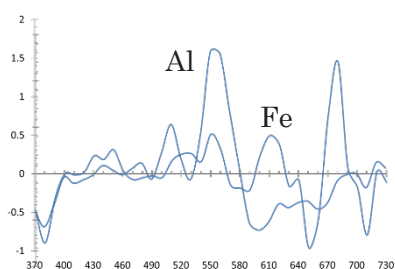


図7 茜の二次微分スペクトル

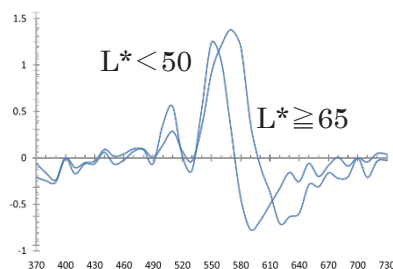


図8 茜・Al媒染のスペクトル

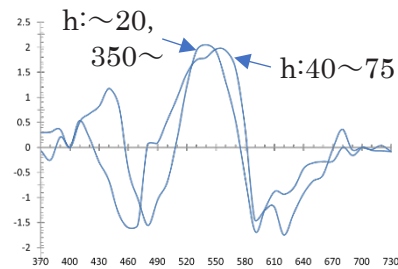


図9 紅花の二次微分スペクトル

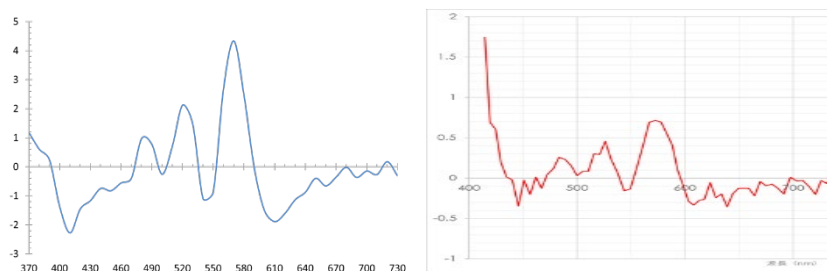


図 10 コチニール・Al 媒染の絹染色布の二次微分スペクトル
(左：分光測色計、右：ハイパースペクトルカメラ)

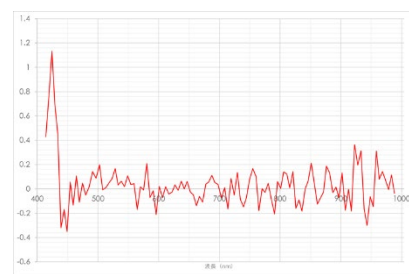


図 11 同・Sn 媒染の綿染色布
(ハイパースペクトルカメラ)

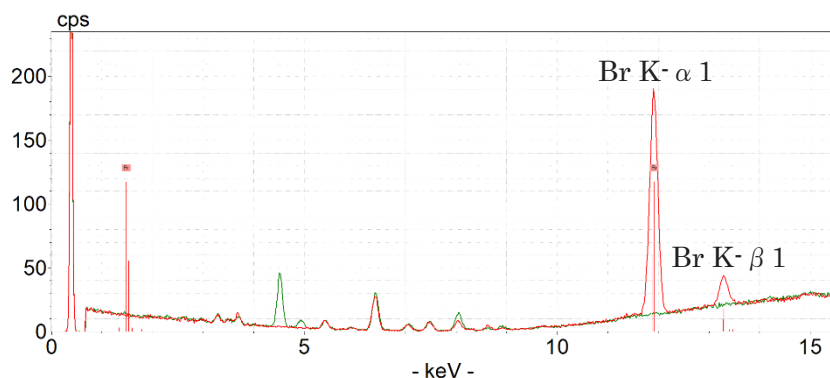


図 12 貝紫染色糸および藍染布の蛍光 X 線スペクトル (管電流：65 μ A、照射時間：30s)

吉岡常雄「天然染料の研究 理論と実際染色法」(再版)、光村推古書院(1978)の染色物
藍：No.18 印度藍
貝紫：No.20 貝紫

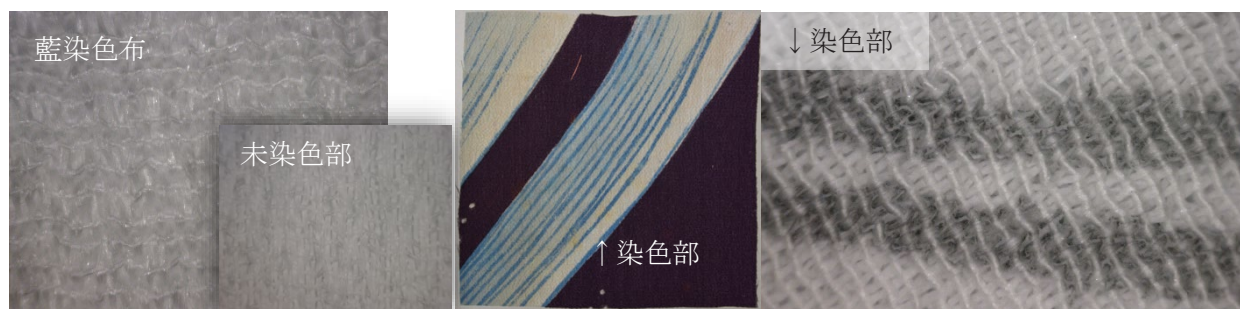


図 13 藍染布 (左)、プルシアンブルー (中央、右) の 840nm 近赤外マイクروسコープ画像

<染色物の非破壊分析事例の報告>

天然染料染色物の非破壊分析法を実際の近代以前の染織品に実地応用したので、その結果の概略を述べたい。

1 つ目の事例は千總文化研究所が所有する明治 25 年に制作された京友禅である。明治 25 年の日本は天然染料から合成染料への移行期にあたりと考えられる。白地に鯉が描かれたもので、僅かな汚れが見られるだけで保存状態は良い軸装品である。分光反射スペクトル分析、蛍光 X 線分析、マイクروسコープ(可視 200 倍、近赤外)での観察を行った。青色部分が藍である可能性が高いこと、黄褐色の部分がヤマモモである可能性が考えられること、黒は墨であることが見出された。

2 つ目の事例は京都服飾文化研究財団 (KCI) が所有する 18C を中心としたドレスの生地、26 点である。分光反射スペクトル分析のみ行った。藍やコチニール、紅花、ウェルド等の染料が検出できた。19C 半ばのものにはプルシアンブルーを鋳物染料として糸に染めたものもあった。

本研究は JSPS 科研費 JP15K16186 および JP19H01362 の助成を受けたものである。

Color and Nondestructive Analysis of Natural Dyes, Yuki KOHAMA: School of Human Environmental Sciences, Mukogawa Women's University, 6-46 Ikebiraki, Nishinomiya, Hyogo 663-8558 Japan, Tel: 0798-45-9847, E-mail: kohama@mukogawa-u.ac.jp