展　望

19世紀じゅうたんの染料
—天然色素と合成染料—

杉 浦 猛 雄

はじめに

19世紀後半合成染料が次々と世に出されるにつれ，ヨーロッパは言うに及ばず，急速に世界各地へ，染織物一般へと広まっていった。その中でペルシャ，中央アジア等の地域へも交易商人等により速やかに浸透されていき，従来の天然色素の代替品として実際に使用される様になったが，特に，これら地域の特色あるじゅうたんにどの様にその変遷が見られるかを知ることは美術工芸史上興味あることである。そこで今回は先ずじゅうたんについて一般的なことを少しく述べた後で15～20世紀，特に19世紀のじゅうたんに使用されている天然及び合成染料の微量分析について，実例を上げてどの様に具体的に成され得るかを説明する。この様な分析では如何に簡単にかつ確実に分析するかが重要であり，その過程でより多くのデータを集めながら，他の染織物への応用範囲を拡大することが必要であろう。

美術工芸史上貴重な染織物に破損を与えずに，その染織物に使用されている色素の同定が確実に出来るならば，現在染織物に関して存在する多くの問題点が解決される筈である。そのためには非破壊法が望ましいが，採集できる試料量及びコストの点で非常に困難なため，染織物より出来るだけ微量の試料を外形上の破損を与えずに採集し，簡単に色素同定されれば非常に有効である。従来の色素分析法は10～100 mgといった可成りの染色繊維量を必要とするか，使用色素の完全なる同定をせずに中途半端の結論を出すかであった。例えば昆虫色素であるLac dye, Kermes, Cochinealの区別がなされなかったり，アゾ染料にしてもただ単にアゾ化合物が使用されているとしどの特定のアゾ化合物かが決定されないまま済まされてきた。そこでよりよい結果を得るため現代分析機器の感度の利用及び相応の微量化学反応に重点を置いて検討した結果，染織物中の色素の量が1～2 μgで実質上簡単に同定可能な種々の実験結果を得たのでその一部を紹介する。

英語でrugと呼ばれる織物は床敷き，壁掛け，入り口の吊し，テントバンド，小物入れ等を総称したものである。その中でもパイルのあるものを緞通と呼ぶが，ここでは便宜上一般に馴染みの深いじゅうたんと呼んで扱う。この種のじゅうたんの起源はトルキスタンの遊牧民に発していると推察されるが，遺物は残っておらず，現在の所最古のじゅうたんは1949年ロシアのRudenkoにより発掘された紀元前5世紀アルタイ地方the Pazyryk Valleyの the Kurgan Vのものとされている。じゅうたんの価値は織り方，デザイン、配色の全体的バランスで決まる。この内の織り方については，大多数のじゅうたんがパイルの結び目の種類によりthe Ghiordes (Turkish)とthe Sehna (Persian)に分けられる。Sehnaは密で故

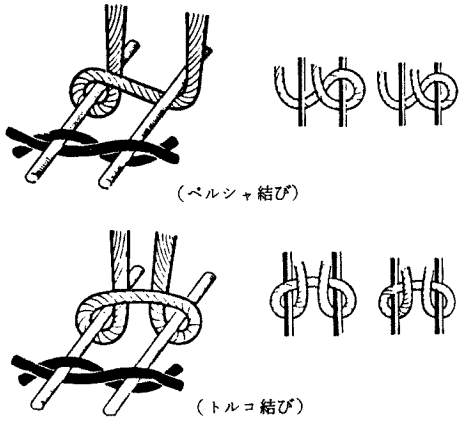

図1　パイルの代表的結び目の種類

に柄もはっきりしており，Turkoman, China, Persiaの一部，Ghiodesは粗く，Asia Minor, Caucasia, Persiaの大部分，Indiaの一部の製品に多く，細かいものは100，粗いものは10 knots/cm^{2}位である。結び目が細かいか

Micro Scale Identification of Dyes in Rugs of the 19th Century
TAKEO SUGIURA
TOPPAN PRINTING Co., Ltd. Research Center
凸版印刷株式会社中央研究所　主任研究員（Ph.D.

粗いかは製品の裏から眺めるとよく分かり，糸も細くて強いもの，太くて弱いもの，撚糸等があり，wool, cotton, jute 等の他天然に着色しているものも使われている。次に配色の素になる色素であるが，織り方がそうである様に，染め方や色素の種類も，特定地域独特のものもある一方で他地方との交易による接触等で入手され一地方のみで使用されない色素も非常に多く存在する。天然色素としては原則的に，blue は Indigo (genus Indigofera，東インド原産)，red としては Madders (Rubia tinctorum, -munjista, -japonica 等)と昆虫色素とがある。

Madder は茜と訳されるが，産地により又採集樹令，土地質，乾燥及び抽出条件により色の主組成物又はその比が変化する。主成分としてはalizarinや purpurin 等である。

昆虫色素としては Cochineal (Dactylopius coccus Costa; 主成分 carminic acid)，Lac dye (Laccifer lacca kerr; laccaic acid), Kermes (Kermococcus ilicis L.; kermesic acid) が普通に使用されている。Kermes は Africa, Asia Minor, Greece で古くから使われていたが，スペイン人による Mexico 征服により 1550 年以後多量の Cochineal が欧州に導入される様になっていた。一方 Bengal, Siam，その他のアジア諸国で産していた Lac dye は18世紀末に欧州に輸入され，合成染料が現われる迄使用されていた。他にあまりよく知られていないものに Polish Cochineal があり，東欧に産し carminic acid と kermesic acid が入っている。これら昆虫色素は分光曲線では工夫を施さないと全く区別されない。

yellows としてはその地方独自の植物の花，実，葉，茎等より抽出して使用した場合が多い。そのため色素自身の分析が出来ても，今度は植物とその色素についての調査が必要となり，難しい点が多々ある。Weld (主色素 luteolin)，Persian Berries (Rhamnetin, Rhamnazin)，Quercitron (quercitrin)，Safflower (carthamic acid)，Saffron (crocetin) 等々あり，ここでは flavonol 系の yellows について簡単に後述する。更に各地域のじゅうたんは特異な色合いを持っており，Persia の blue, Turkoman や Asia Minor の red, China の yellow があり，又同じ色素からでも媒染剤の使い方，他色との混合の仕方等により夫々の特徴を出している。

合成染料としてはここではアゾ系のものを数種取り上げる。

よく織られ染めが立派であっても，それら以上に重要と言えるのがパターンとかデザインであり，それにより織った人々の質実さ，宗教，神秘性を伺い知ることが出来，美的なものと同時に民族独自の内的精神を汲み取ることが出来る。デザインに蔦，葉，花の流線を使うのは文化レベルの高かった China, India, Persia, Asia Minor の一部に，幾何学的模様の繰り返しは Turkestan, Caucasia, Afghanistan, Beluchicta に多いが，固定的なものではない。例えば流線は大多数のじゅうたんに多かれ少なかれ描かれている。上記の織り方，色，デザインでじゅうたんの美的歴史的評価を行なっているが，若しこれに色素又は繊維の分析が可能なら評価判断はより一層正確になる。以下に幾つかの色素についてパイル試料より同定する方法を説明する。一般に簡単な方法としては既知のもの及び解決済のデータを出来る丈多く持ち，その分析方法の内最も適した方法で同定すればよい。以下に説明する内容は，1つの色素について多数の分析方法を示しているが，これらが全てなければ同定出来ないというのでなく，1～2ケあれば実務的には充分である。他は参考データとして見て頂きたい。試料からの色素の抽出は MeOH：1.1 N HCl＝4～2：1の溶液を用いた。必要に応じ pyridine 水溶液も使用した。

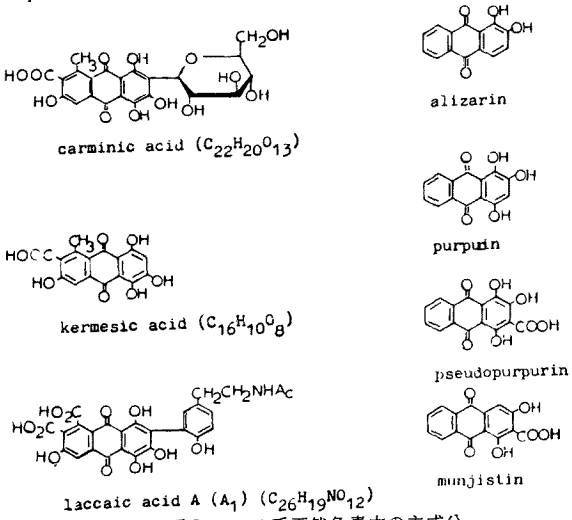

図2　red 系天然色素中の主成分

1. 昆虫色素

Prof. J. M. A. Thompson 所有の美しい Salor rugs より red の試料 12 件採集した。

中央アジアでの Turkoman 遊牧民族の歴史はここで扱う rug の製作年代と考えられる 19世紀前半においては外界には一般にほとんど知られていなかった。それでも遥しきは通商の道で，物の出入れは可成りの量で行なわれていた。ここにあげた Salor は Tekke, Saryg, Chodor,

Yomud, Ersari 等の部族間にあって，15～16 世紀カスピ海東岸に勢力を誇った一部族であり，その後も常に他部族より一目置かれたものである。その織物である特徴的な juval (Chuval, Choval 等とも書く；物入れ) の深い redの主柄 (Gul) は図 3 に示す様な小塔が向き合った所に花柄が埋め込まれている。このredは多くの場合 Cochineal であるが，一部に Lac dyeを使うこともあり得るので分析することとした。

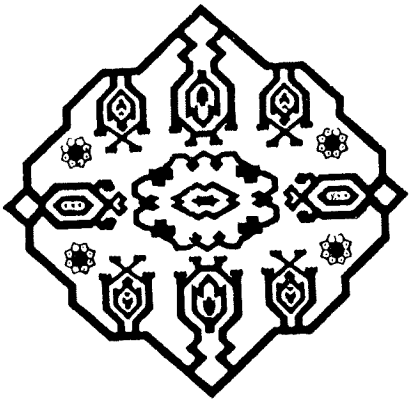

図 3　Salor Gulの一例

先ず試料より色素を抽出し，N_2 ガス下MeOHを蒸発させ，その残液に 9% H_2SO_4 aq，次に Et_2Oを加え，振盪後分離液の分光吸収曲線（以下 uv/vis spec. と略す）をとり，λ_{max} における吸光係数の値を比較する（E_{Et_2O}/E_{aq}）（図 4）試料について標準品と較べ次頁表 2 より約 0.5 を示す 2 例が Lac dyeで，他は約 0.1 を示し Cochineal と分り，この地方でも Lac dyeを使用していた証である。又上の二層液より Et_2O を蒸発させた残液を 70～80% H_2SO_4 で 50%，次に 70%とする。夫々の時の uv/vis spec. を求め，50%における 2 ケのピーク λ_1 と λ_2 の波長及び E_1/E_2 を計算する。表 1 の項目を夫々の試料について表 2 にまとめる。図 4 は標準となる Cochineal, Lac dye, Kermes について上記値を示したものである。

他に薄層クロマト（t. l. c. と略す）では cellulose acetate plate 上に展開剤として THF：EtAC：H_2O = 36

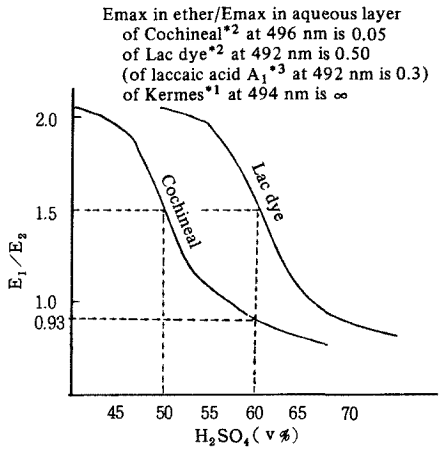

図 4　昆虫色素の同定法

*1: Kermes and "Polish Cochineal" were offered by Dr. J. H. Hofenk-de Graaff.
*2: From 100 mgs of Cochineal, 20 mgs of dyestuff were extracted and crystallished with carbon tetrachloride (m. p.< 250℃ (dec)). (ε in H_2O) is about 2.6×10^3 at 500 nm).
From 100 mg of Lac dye, 38 mgs of dyestuff were extracted (m. p. < 220 C (dec)).
*3: Laccaic acid A1 was offered by Prof. K. Schofield.

表 1　昆虫色素を使用したサンプルのデータのまとめ方

	Salor 16 Gul (grey-red)	Salor Long (blue-red)	Salor Saryg 3 Gul (silk)
λ_{max} in 9% H_2SO_4	490 nm	492	496
E_{Et_2O}/E_{aq} in 9% H_2SO_4	0.49	0.47	0.11
λ_1 in 50% H_2SO_4	503	502	510
λ_2 in 50% H_2SO_4	539	538	546
E_1/E_2	1.1	1.3	0.9
λ in 70% H_2SO_4 under u. v.	*515,540,554(sh) greyish	*512,540,554(sh) greyish	480,*506,543
Rf value on t. l. c. plate	0.8	0.8	ca. 0.72

*＝下線分が主ピーク　他に Lac dye については 282 nm，Cochineal では 276 nm にピークが存在するが 50%及び 9% H_2SO_4 中で変化せず

表2 Prof. Thomson 所有の Salor rugs 中の昆虫色素分析結果

sample			mgs	$E_{Et_2O/aq}$ in 9%H_2SO_4*	E_1/E_2 in 50%H_2SO_4 result
1.JT Salor 3Gul	dark mottled	wool	1.8	0.10	507/543=1.0 Cochineal**
2.JT Salor 3Gul	grey-red	silk	2.3	0.14	508/543=1.0 Cochineal
3.JT Salor 3Gul	dark red	silk	1.0	0.08	508/543=1.0 Cochineal
4.JT Salor 16Gul	grey-red	wool	3.0	0.49	503/539=1.2 Lac dye
5.JT Salor 16Gul	dark red	silk	1.3	0.06	508/544=1.0 Cochineal
6.JT Salor Long	blue-red	wool	1.3	0.47	508/540=1.3 Lac dye
7.JT Salor Long	red	silk	0.4	0.07	508/544=0.9 Cochineal
8.JT Salor Long	blue-red	silk	1.4	0.08	508/544=0.9 Cochineal
9.JT Saryq 20Gul	dark red	silk	0.3	0.06	508/544=1.0 Cochineal
10.JT Ψ Salor-Saryq 3Gul	dark red	silk	2.5	0.11	510/546=0.9 Cochineal
11.JT Saryq-Ψ Salor 6Gul	dark red	silk	1.3	0.08	508/544=0.9 Cochineal
12.JT Star Arabatchi	dark red	silk	2.2	0.01	508/544=0.9 Cochineal

* ; at 496nm for Cochineal and at 492nm for Lac dye
**; probably. Madder was found mixed with Cochineal

：6：45を使うとR_f値 Kermes 0.2～0.3, Lac dye 0.4～0.6, Cochineal 0.9であり，Cochinealは violet, 365 nm uv 光下では蛍光した（以下 fl. と略す）redを呈すので，他二者とは区別出来る。蛍光分光計で255又は365 nmを抽出液に照射すると587, 425(sh)となり587 nmにピークを425 nmに肩を有する蛍光放射分光を得る。又蛍光の極大波長587 nmにおける励起分光の極大は490, 445 nmである（下線が主ピーク）。Lac dyeにては蛍光が非常に弱い（以下，ピーク，肩は上記表示法をとる）。

2. Madder

redには**1.**で扱った scale insect dyeより広汎に使われたものとしてMadder（茜と訳されている）がある。Prof. W. C. Whiting が所蔵している1.3×4.5mの細長い，粗い花柄の Stair Kurd は，そのredに可成り色相上バラツキがあるため他の色共々分析することとする。

Persia西部の Kurd 族は一説には故郷を持たぬ部族であったと謂われているが Van Lake 辺りを中心として移動を繰り返していた様だ。これから述べる分析結果から，彼らが可成り原始的な独自の染色法を保存していた一方で，移動の過程で技術の進んだ部族との出合いにより染色法又は染色糸を入手していたらしいことが分る。

Madderは地域により種により，又土地質，樹令，採集後の乾燥状態により主成分色素及びその量が異なる場合があるが，主に alizarin, purpurin（茜はpseudo purpurin）である。これらは t. l. c. でよく分離確認される。purpurin と alizarin が主成分の場合，その比をuv/vis spec. より簡単に求める方法を略述する。

試料のうちredのみについてその結果を説明する。**1.**の t. l. c. 法で便宜上後述の quercetinのR_f値を1.0とした場合の夫々の色素のR_f値をR_qとして示す。標準 alizarin, purpurinのR_qは0.91と0.65である。これらのスポットに$AlCl_3$又はNaOMeのMeOH溶液をスプレーし，その色変化を観察すると表3となる。表中(/uv)とは365 nmのブラックライト下で見た時の色を示す。蛍光分光をとると表4となり，uv/vis spec. は図5となり検量線を図式化しておくと purpurin/alizarin の比

表3 Madder含有の色素主成分のR_q値
（R_qは quercetinのR_fに対する相対的R_f値）
Rq (=Rf/'Rf' of quercetin) on t. l. c. cellulose acetate plate (THF: EtAc: H_2O=36:6:45)

	Rq	daylight	uv (365)	$AlCl_3$	$AlCl_3$/uv	NaOMe	NaOMe/uv
purpurin	0.65	yellow	fl. red	pink	fl. orange	pink	fl. pink
alizarin	0.91	orange	dark red	pink-brown	dark violet	violet	dark violet
Ψ-purpurin	1.21	orange	fl. red	pink	fl. pink	pink	fl. pink

表4 蛍光分光スペクトル

sample	when excited at 255nm	when excited at 365nm	when emitted at 560nm
pink	380,560	560	340,490*
Flower red-brown	380,560	425,560	340,490
Border ground red-brown	380,560	425,560	340,490
Maroon brown	370-,560 380	425,560	340,495
purpurin	560	560	340,490
alizarin*2	505,530	560,620	420,480

* : nm
*2 : Spectrum of Alizarin is very weak.

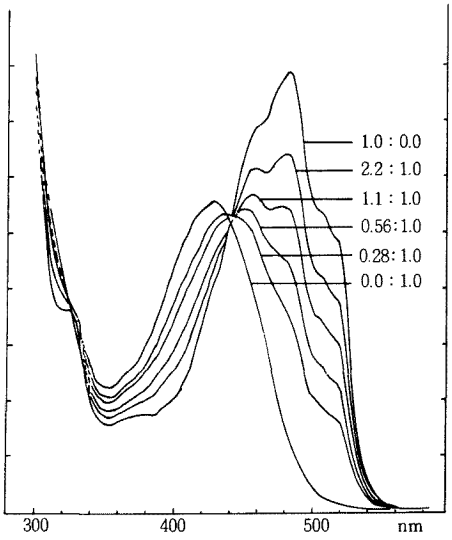

図5 madder 中のプルプリン：アリザリン比の変化（エーテル中）

による変化が求められる。これら標準値に対し試料についてチェックすると，"pink","flowers: red-brown""border ground" "maroon" が Madder であることが分かる。Rq は 0.91 と 0.65, 蛍光分光は表4, uv/vis spec. は図6, まとめると表5となる。表5中 4×10^{-9} 等は mol.of dye/mg of pile の値を示す。

p/a 比のバラツキより Madder を使用して red の範囲を広げる染色技術を有していたか，その様な染色糸を入手していたことが推察出来る。媒染剤として使用されたであろう Fe 及び Al の量を原子吸光で測定すると表6となり特に "maroon" の Fe の値が高い。

更に質量分析（以下 ms と略す）については，ペーパークロマト（pc）にて帯状に分離して分析すると，親ピークを m/e 240 と 256 に有し alizarin, purpurin 独特のパスを通って開裂していく。これと後述の yellow の ms についての解説は紙数の関係上次の機会にしたい。

yellow については後述するが，t.l.c のみの結果を示すと表7となる。Rq＝＝0.77 と 0.86 に相当する部分をガスクロ（gc）で分離し ms にかけると rhamnetin と rhamnazin と分かり，これは Persian Berries であろう。

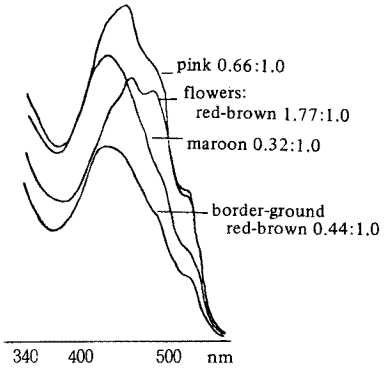

図6 Prof. Whiting所有"Stair Kurd"に使用されている madder 中のプルプリン：アリザリン比

表5 Prof. Whiting 所有のStair Kurdの色素分析結果

Sample	Result
Pink	Madder (p/a=0.66) (4×10^{-9}) + yellow
Flowers:red-brown	Madder (p/a=1.77) (11×10^{-9}) + yellow
Border ground	Madder (p/a=0.44) (12×10^{-9})
Maroon	Madder (p/a=0.32) (8.2×10^{-9}) + yellow
Mid-blue	Indigo
Dark blue	Indigo
Blue-green	Indigo + yellow
Light ivory	None
Ivory (warp)	Yellow
Light yellow	Yellow
Light yellow-green	Indigo + yellow
Black	None

表6 Prof. Whiting 所有Stair Kurdのパイルの原子吸光分析値

	mol×10^{-9} per mg Fe	mol×10^{-9} per mg Al
maroon	40.3	20.3
border ground, red-brown	4.3	18.9
pink	2.7	25.8
flowers, red-brown	6.3	21.3

表7 Prof. Whiting 所有Stair Kurdの色素の薄層クロマトグラム

t. l. c. (THF)

	Rq (=Rf/Rf of quercetin)
"light yellow"	0.65, 0.77, 0.86, 0.98
Persian Berries	0.63, 0.74, 0.86, 1.00

3. Yellow

ワシントンの繊維博物館(the Textile Museum)から，Prof. M. Beattie を通じて届いたKirmanのvase carpet (16～18世紀) は花弁，葉，幹等の模様が極彩色で細かに織り込まれている。この中の1枚は絹で織られ，かつ最も美術的に優れているが，一般的に偽造品と考えられVase Forgery とも呼ばれている。これらvase carpets はKirmanにより製造されたとなっており正しいであろうが，印度の影響がデザイン的にも予想され，それが染料の上でどう現われるか興味あるところである。結果を先に述べると印度からこの地方に持ち込まれたと考えられるLac dyeで redが構成されている。ただ1点 Vase Forgeryのみは Cochinealを使用しているが，合成色素が持ち込まれる以前に Cochineal が導入されたことは充分考えられ，その後この地方で織られたものと推察される。

次に実際の分析では，先ず yellowsについて**1.**と同様に t. l. c.を行なった所4ケの異なるyellowsが見つかり，標準データと比較するとYI～YIV となる。t.l.c.及びuv/vis spec. の結果を次頁の表9に示す。表8のYI は Purging Buckthorn, YII は Weld, YIV は Sophora japonica 等が考えられる。液クロマト(l.c.)で分離するなりmsにかけるなりする必要があるが，今回は量的に難しかったので見送った。

redは次頁の表10となりVase Forgery (TMR 33. 6. 9.)のみにCochinealを使用している。 Madder は yellow と indigoとのコンビネーションで使われている。indigoは t.l.c., uv/vis spec., ms で簡単に判定され得る。 59件の試料全体の結果は載せられないので色と数についてのみ表11とする。

4. 合成染料－1

所有者 Mr. R. Purdonが Tekke-Bと呼ぶ rugは，彼が主張する19世紀前半のものとは考えられない色であること，所有者が分析を希望したことにより合成染料を使用しているかどうかを判定することとなった。

Tekkeは中央アジアで最も勢力のある部族でそのrugのGulの一例を図7に示す。多角形を常に4分化し，そ

表8 the Textile Museum の Kirman vase carpets に使用されている yellow 系色素

Y I = mainly Kaempherol,
Y II = Luteolin etc.,
Y III = unkown to us,
Y IV = mainly Quercetin and Kaempherol

	λ_{max} in Et_2O	—t. l. c.— (THF)*1 Rq*2	daylight	uv*3	$AlCl_3$/uv	$AlCl_3$/uv	NaOMe	NaOMe/uv	(TBA) Rf	(AcOH) Rf
YI	364nm	0.92*4	none	none	yellow	fl. greenish yellow	dark yellow	brownish yellow	0.90	0.02
YII	360nm	1.12	none	none	yellow	fl. dark yellow	yellow	dark yellow	0.95	0.03
YIII	none	1.23*5	none	none	none	bluish yellow	none	dark yellow	none	none
YIV	366nm	1.00 0.92	none	none	yellow	fl. greenish yellow	dark yellow	brownish yellow	0.90	0.03

*1: (THF); plate=cellulose acetate, eluent=THF : EtAc : H_2O (36 : 6 : 45vol%)
(TBA); 〃 =cellulose , 〃 =t-BuOH : AcOH : H_2O (3 : 1 : 1)
(AcOH); 〃 =cellulose , 〃 =15%AcOH
*2: Rq=Rf/'Rf' of quercetin
*3: uv=under a 365nm uv lamp
*4: accompanied by Rq's of 1.08, 0.92, 0.74, and 0.68
*5: mixture of two; either can be the main component

表9 the Textile Museum の Kirman vase carpets 中の昆虫色素分析結果

sample		$\frac{E_{Et_2O}}{E_{aq}}$ at 494nm	$\frac{E_{508\,nm}}{E_{540\,nm}}$ in H_2SO_4	result
TMI 969. 11. 3	deep pink	0.59	1.0	Lac
TMR 33. 6. 8.	crimson	0.73	1.0	Lac
	salmon	0.64	1.0	Lac
	red	0.58	1.0	Lac
TMR 33. 6. 6	crimson	0.58	1.0	Lac
TMR 33. 6. 4	red	0.74	1.0	Lac
	pink	0.60	1.0	Lac
TMI 969. 11. 6	red	0.61	1.0	Lac
TMR 33. 6. 3	red	0.50	1.0	Lac
	pink	0.50	1.0	Lac
TMR 33. 6. 1	red	0.40	1.0	Lac
TMR 33. 6. 5	red	0.70	1.0	Lac
TMR 33. 3. 1	red	0.46	1.0	Lac
TMR 33. 6. 2	purple red	0.58	1.0	Lac
TMR 33. 6. 10 GE 5	purple red	0.47	1.0	Lac
TMR 33. 6. 9	rose red	ca 0.0	0.9*	Cochineal

* : E_{508}/E_{544} nm

の中に犬か馬をあしらった構図であり，全般的に濃い赤をバックに白と緑又は青を配色したものが多い。19世紀央前後のものが可成り最近迄安価に取引きされていたが，現在では一般の関心が高くなったためか急激に値上りしている。

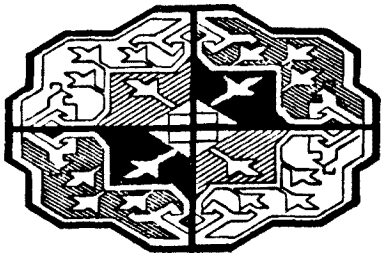

図7 Tekke Gulの一例

この試料はパイルの上方が色抜きか退色のためか着色度が低い。Cochineal, Indigo, Madderについては **1.**～**3.**で述べた方法で確認した。残った1色 "orange" について，抽出液をcellulose plate上50%digolにpH 4.0のbufferを1%添加した溶液で電気泳動で展開させると $-SO_3^-$ 基1ケ有する 'yellow' が主成分と $-SO_3^-$ 基2ケを有する 'pink' の副成分とに分れた。先ず 'yellow' について uv/vis spec. をとると表11となる。硫酸中でのシフト $\Delta Ha = 45$ nmは集めてあるデータより，4'- sulphonic arylazo-naphthol 又は dinaphthalene dyes に特徴的である。488 nm のビームでとった表11中の共鳴ラマンスペクトル (rrs) で波数 (cm^{-1}) 群1232(100), 1340(48), 1392(66), 1505

表10 The Textile Museum の Kirman vase carpets に使用されている色素の分析結果(まとめ)

sample	Madder* 0-0.2	0.3-0.4	0.5-0.8	0.9-1.0	Yellow*2 YI	YII	YIII	YIV	Insect dye Lac Cochineal	Indigo	Nos of sample
TMI 969. 11. 3		○			○				○		2
TMR 33. 6. 8.		○			○				○	○	6
TMR 33. 6. 6.		○			○				○		4
TMR 33. 6. 4.		○	○		○	○			○	○	6
TMI 969. 11. 6			○			○			○	○	5
TMR 33. 6. 3.		○	○		○	○			○		8
TMR 33. 6. 1.		○*3				○		○	○		3
TMR 33. 6. 5.			○	○	○			○	○	○	5
Phil. MA 55. 65. 26		○*4					○				1
TMR 33. 3. 1				○		○	○		○	○	5
TMR 33. 6. 2.	○			○	○	○	○		○	○	4
TMR 33. 6. 10 GE 5	○					○	○		○	○	6
TMR 33. 6. 9.	○							○	○	○	4

* : Ratio of purpurin to alizarin in the Madder
*2: YI=mainly kaempherol, YII=luteolin etc., YIII=unknown, YIV=kaempherol, qurcetin, etc.,
*3: probably
*4: trace

表11 Mr. Purdon 所有のTekke-B中"yellow"部分の分析結果

—uv/vis spectra—

λ_{max}(nm)	H_2O	BuOH	2N-NaOH	Buffer*	Cu^{++}	80%H_2SO_4	ΔHa	ΔHb	$\Delta H_{Cu^{++}}$
"yellow"	485	488	448(520)	488	478	530(554)	45	−37	−7
Orange II	486	487	459(507)	487	480	532(552)	46	−27	−6

*pH 7.0

—resonance Raman spectra—

"yellow"	ν	935	980	990	1002	1107	1125	1135	1148	1170	1180
	r. i.	12	12	10	6	12	22	22	12	15	15
ν	1240	1258	1270	1285	1295	1317	1345	1365	1390	1440	1465
r. i.	100	45	22	22	15	12	38	48	30	20	30
ν	1500	1515	1555	1595	1605						
r. i.	63	50	12	66	72						
Orange II	ν	992	1010	1105	1125	1190	1232	1265	1308	1340	
	r. i.	39	20	46	14	48	100	43	14	48	
ν	1392	1422	1457	1485	1505	1557	1601				
r. i.	66	34	23	43	52	16	83				

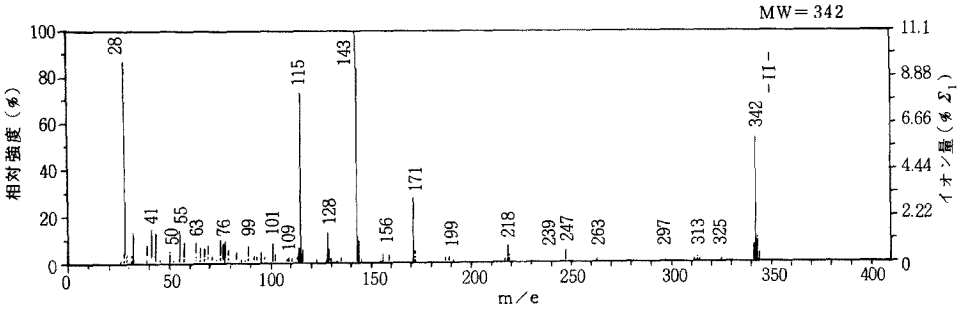

図8 TEKKE Bの"yellow"のマススペクトル

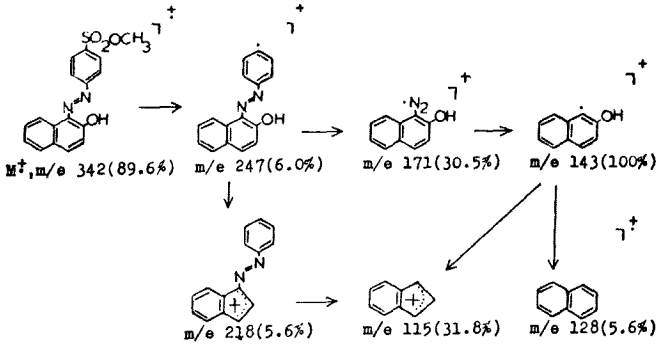

図9 メチル化 Orange IIのマススペクトル

(52)は arylazo-naphthol に一般に見られるので Orange II と比較すると全く一致し，'yellow' は Orange II と同定される。確認のため試料を sodium dithionite で還元し，ms すると 2- amino-β-naphthol ion を Orange II と同様に基準ピークとして示す。次に第2成分'pink'は極微量でそのままでは uv/vis spec. より混合物らしく，かつ完全分離が電気泳動では出来ないので，tetrabutylammonium acetate と methyl fluorosulphonate で Me 化し micro cellulose glass plate(展開剤 n-hexane : dichloromethane =2 : 1) で t. l. c. すると Rf=0.53 の主成分と，更に微量の Rf=0.41 が存在する。Rf=0.52 の uv/vis spec. は次項にも出て来る Ponceau 2R の Me 化したものと一致する。一方前記'yellow'を同様に Me 化し ms すると図8となり，各フラグメントを帰属させると図9の様に Orange II と全く同一の結果を得る。この結果を

表 12 Prof. Whiting 所有の Salor juval 中 " red " 部の分析結果

λ_{max} /nm	'red' (main)				a		
CH_2Cl_2	344, 430(sh),	516,	540(sh)	344, 429(sh),	516,	540(sh)	
NaOEt	439,	490(sh)		439,	490(sh)		
80% H_2SO_4		515,	538(sh)		514,	538(sh)	
	'red' (minor)				b		
CH_2Cl_2	342, 410(sh),	440(sh),	513	342, 414(sh),	440(sh),	513	
NaOEt	407	510(sh)		407,	510(sh),		
80% H_2SO_4	385,	566,	600(sh)	342, 388,	568,	600(sh)	

所有者は気持ちよく認めた上でそれなりの価値をこのrugに再度見い出したとのことである。

5. 合成染料—2

Prof. M. C. Whiting の所有しているもので Salor juvalと呼ばれているが，構造は明らかに Tekkeのものである。**4.**では合成染料の一例として Orange IIを uv/vis spec.及び r.r.s. により同定する方法を上げたが，ここではmsを使って説明する。 IndigoとCochinealは前述迄の方法で同定したが，残った " red " は t.l.c. と uv/vis spec.より$-SO_3$基を1ケと2ケ持ったazo dyes と推定される。そこで**4.**の Orange IIと同様にMe化し，再度**4.**で述べた t.l.c. すると uv/vis spec.より主成分 'red'は methoxysulphonyl 基を2ケ，第2成分 'orange' は1ケ有する染料であることが分る。 'red'を t.l.c. で再度分離し，CH_2Cl_2，NaOEt 存在下，80% H_2SO_4中での夫々の uv/vis spec.を求めると表12となる。標準品で集録したデータより ΔHa=515−516=1, ΔHb=439−516=−77 nmはMe化以前が置換 phenyl azo-β-naphthol- 3,6-又は6,8-disulphonic acidを，ΔHa=53, ΔHb=−106は dinaphthalene disulphonic acidであることを予想させる。これら'red.(main)と(minor)の二者をmsすると，(main)より図11を得，M^+, m/e 464 を親ピークに3つの重要なパスを図10の様に通ることより図12の Ponceau 2R(=a)に相当する。図10でm/e 273, 4-methoxysulphonyl-indenyl sulphinic acid cation は3,6-dimethoxysulphonyl-β-naphthol group (Me化R酸)に特徴的である。a の夫々のフラグメントより図13を得る。(minor) はM^+, m/e 486 親ピーク m/e 391に強いピーク($M^+-SO_2\cdot OCH_3$), naphthylamine ion, m/e 143 (100%), naphthyl ion m/e 127 を持ち図12中b と同定される。何故なら6,8-dimethonysulphonyl-β-naphthol はカサ高い8-methoxysulphonyl group を脱離し，強い$M^+-SO_2OCH_3$，又は$M^+-SO_2OCH_3$ ion を示し，かつdiazocomponent側に安定したフラグメントを示し基準ピークをm/e 143に有することが分ってその値が見られない。依って 'red' はaとbの混合物である。他方'orange'については t.l.c. でうまく分離出来ないため，Me化したものをそのままmsし，フラグメントを注意深く分けながら帰属させた結果図14のeとfの混合と同定された。全体として使用されていた染料比を求めるとa:b:e:f=86:34:10:4;(a+e)/(b+f)=96/38≒2.5となり，Me化の収率を考慮して 5.5×10^{-9} mol of dye/mg of pile =2.5 g/kg of pile の染料が染色されていたこととなる。これら混合物は(i) m-xylidine を無意識にβ-naphthol-6-sulphonic acidとβ-naphthol-3, 6-disulphonic acidとの混合物とカップリング，(ii) 1-naphthyl amine をβ-naphthol-6,8-disulphonic acid と monosulphonic acid とをカップリングし，(i)と(ii)を混合して染色に使用したと推定される。この様な中間体が反応混合物として使われるケースは可成りあり，又実際混合の種類も分らなかったであろうし，分離する必要性もなかったであろう。

以上じゅうたんに使用されている天然及び合成の染料につき**1.**〜**5.**で実例を上げてその分析方法を述べて来たが，当然のことながら，他の染織物への応用も即座に行なえる。例えばアレキサンダー大王により大虐殺（BC

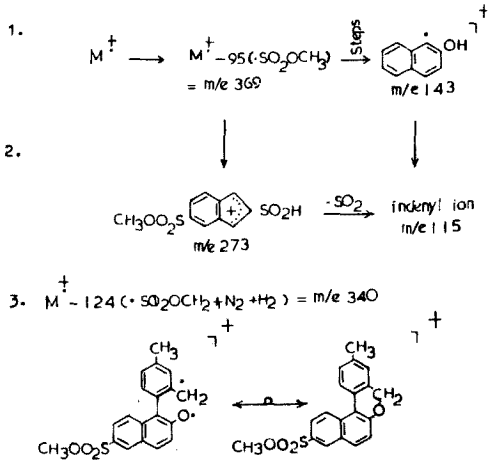

図10 メチル化Ponceau 2Rのマススペクトルの特徴

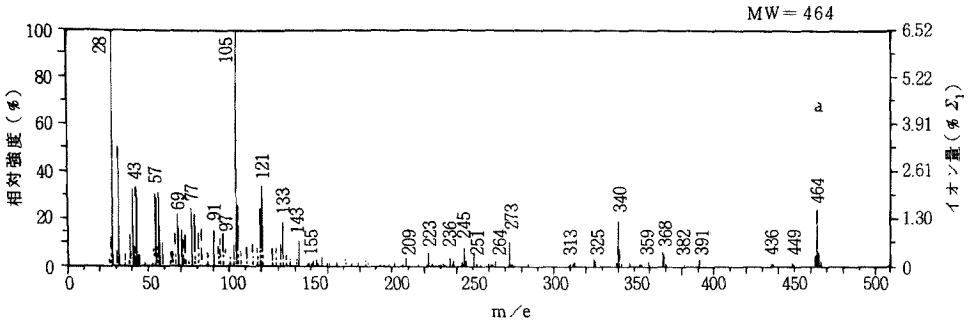

図11　SALOR JUVAL-2の"red"中'red'(main)のマススペクトル

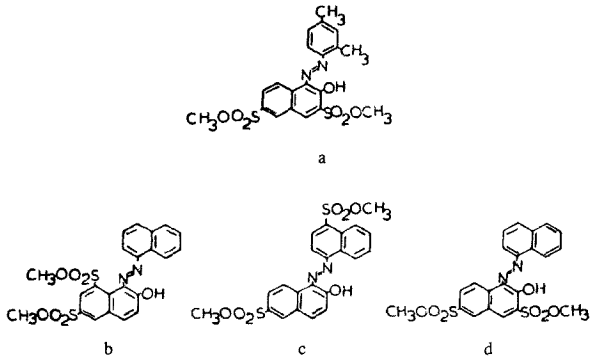

図12　2ケのスルフォン基を有する代表的アゾ色素のメチル化物

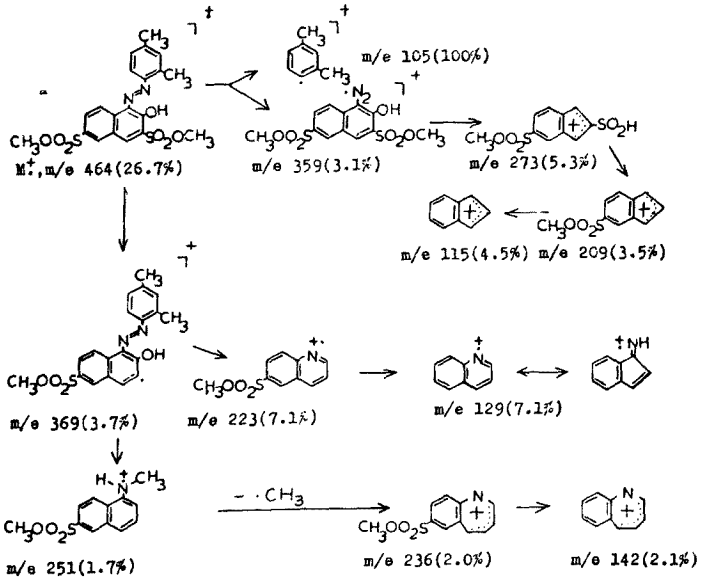

図13　メチル化 Ponceau 2Rのマススペクトルパス

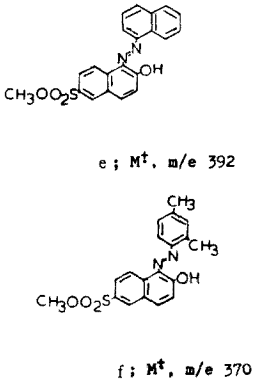

図14　Prof. Whiting所有のSalor juval中"red"より分離した"orange"部分の混合色素

331）されたSomariaの民の隠れ家家となったエルサレム近くのジェリコのWadi ed Daliyeh洞穴からの発掘品中の染織物に数種の色素が確認された等々である。

最後にこれらじゅうたんが如何に保存されているかについて一言触れると，本文中に出て来るUniv. of Bristolのプロフ. M. C. Whitingをはじめとするじゅうたんに造詣の深い，熱心なcollectorである人々の場合は特別であるが，一般家庭で所有されている場合はほとんどが床に敷かれているか，壁にかけるか，納屋にしまい込まれているかである。この場合所有者がある種の価値を認めていれば可成り大事に扱われるが，そ

うでないと極く短期間に汚され傷つけられ再生不能となる。一方博物館，美術館ではどうかというと，保存と研究者への便とを別々に考え，特にその調整がうまくいっているのが，the Berlin State Museum (西独)であろう。London の the Victoria and Albert Museum は研究者用のためには寛容であり，Vienna の the Austrian Museum for Applied Arts や Paris の the Musie des Arts Decoratifs, the Berlin State Museum (東独)等も同様である。欧州では博物館の美術工芸品等を保存する活動が盛んで，染織物についても活発に行なわれつつある。

ここに述べた内容は "Micro-scale Identification of Dyes in Textiles of Art-Historical Importances" というテーマで 1973 年～75 年にかけ the Univ. of Bristol, England で著者が行なった仕事の一部を抜萃したものである。特に数の多い yellows とそれらを効果的に同定する液クロと質量分析の組合せ等については次の機会にしたい。実際に参考になる図表をという依頼もあったため，この場には図表が多過ぎた嫌いがあるがご了解願いたい。

(昭和 53 年 9 月 20 日受理)

第 338，339 回常任理事会議事録（抜粋）

日　時：昭和 53 年 9 月 26 日(火)，10 月 24 日(火)

場　所：繊維学会会議室(338 回)・国立教育会館第一会議室(339 回)

出席者：河合弘廸会長，鈴木三男，栗田　洵，久世栄一副会長，西田健三，池田佐喜男，黒木宣彦，清水二郎，宮坂啓象，相坂　登，酒井哲也，前田松夫，木下陸肥路，越村哲夫，物延一男，中村正人，佐竹政俊各理事，大野泰雄，砺波宏明各監事

議　事：

1. 第 11 回(昭和 53 年度)夏季セミナー報告：8 月 23 日(水)～25 日(金)にわたって行なわれた夏季セミナーは，講師はもちろんのこと，関係分野の参加者および実行委員のご尽力により，上高地の天候にも恵まれて盛会裡に催されたことが，大野実行委員長より謝意をこめて報告された。(参加者 285 名)
2. 第 8 回繊維連合研究発表会について：11 月 9 日(木)～11 日(土)に開催する表記連合 7 学会による研究発表会の中間報告が行なわれ（特別講演 2 件．研究発表件数 108 件），当日の参加人員について検討した結果，河合　徹実行委員長から実行委員および関係役員の方々から多数の参加者を勧誘していただきたい旨の依頼があった。
3. 昭和 54 年度年次大会について：明年 6 月 28 日(木)～30 日(土)の 3 日間にわたっての年次大会は例年通り東京・国立教育会館において開催する。詳細な打合せについては実行委員会で審議する（実行委員長　西田健三)。
4. 第 12 回夏季セミナー開催について：開催場所，日取について久世栄一実行委員長から現在候補地を各地にわたって検討中であることが報告された。
5. そのほか：㋑日米ハワイミーティング，㋺繊維学会誌(報文・繊維と工業)，㋩支部活動，㋥講演会の開催(共催・協賛も含む)などについてそれぞれ報告，検討した。

正会員入会者 (26 名)

小川　力郎(トヨタ自動車)	井上　武久(井上プリーツ)
曽根　愛子(姫路短大)	越智　義治(岡山女子短大)
菊藤　　法(淑徳高校)	田原　健二(ワコーケミカル)
福井　弥生(京都女子大)	井上　隆利(名工大)
林　　寿郎(京大・工)	唐牛　　勇(旭川工専)
水島　信也(防衛大・機械)	金子　憲明(日本ゼオン)
李　相　奎(嶺南専門)	金子　由美(木村寝台工業)
遠山　俊六(東レ・繊研)	梶　　慶輔(京大・化研)
増田　　豊(東レ・繊研)	田中伊都郎(東洋紡績・研)
小島　盛男(チッソ・技本)	田坂　　茂(農工大・工)
幡　　克美(香川大・農)	榎本　恵誉(カシュー・生産)
小林修三郎(諸星インキ)	本野　一郎(保土谷化学)
山本　晴夫(大阪合同)	富岡　　享(チッソポリプロ繊維)

学生会員入会社 (8 名)

寺沢　敬人(農工大・工)	春日　淳雄(山梨大・工)
横田　　隆(京工繊大・繊)	和田　正嗣(山梨大・工)
阿部　啓二(信州大・繊)	柴田　芳明(京工繊大・院)
水嚢　　満(信州大・工)	野村　泰好(京工繊大・院)

賛助会員入会 (3 社 3 口)

東洋製缶グループ綜合研究所	1 口
有限会社アスカ電子	1 口
株式会社神戸製鋼所プラント本部	1 口

〔順不同・敬称略〕