江戸時代後期に輸入された唐棧布(とうざんふ)に使用された黄色の金属化合物染料

杉岡奈穂子* 北田正弘

東京芸術大学大学院美術研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 11 (2008), pp. 863–867
© 2008 The Japan Institute of Metals

Metallic Compound of Yellow Dyestuff Used for *Touzan* Cotton Fabric Imported in Late Edo Period

Nahoko Sugioka* and Masahiro Kitada

Graduate School of Arts, Tokyo University of the Arts, Tokyo 110–8714

The metallic compound of the yellow dyestuff used for *touzan* cotton fabric imported in the late Edo period has been investigated. Cotton threads dyed three colors, indigo blue, shellac dark red and unknown yellow, are used in the specimen. The color is analyzed with a spectrophotometer. The microstructures are observed by SEM. The composition and crystal structure are analyzed by EDX and XRD, respectively. The average diameter and length of the cotton thread used are 20 μm and 27 mm, respectively. From the size, the cotton is thought to be made in a country in Southeast Asia. Many particles 1–2 μm in length and 0.2–0.7 μm in width are observed on the thread surface. The absorption edges at 536 nm (2.3 eV) and 730 nm (1.7 eV) are observed in the reflectance spectrum. The yellow color is determined by the edge at 536 nm, and the dyestuff material is a semiconductor having the band gap of 2.3 eV. Chromium (Cr) and Lead (Pb) species are detected from the surface and the inside of the cotton fiber. The metallic compound, PbCrO_4 , is detected by XRD; this compound is called chrome-yellow and was developed in Europe at the beginning of the 19th century.

(Received June 9, 2008; Accepted July 28, 2008)

Keywords: fabric, *touzan*, cotton fiber, dyestuff, reflectance, chrome yellow, lead chromate, fine particle

1. 緒 言

唐棧(とうざん)は棧留(さんとめ)あるいは奥嶋(おくしま)とも呼ばれ、古くは室町時代よりインドなどの南方の国々からもたらされたと伝えられる木綿の縞織物である¹⁾。織組織は平織で、使われている経糸(たていと)と緯糸(よこいと)はそれぞれ二本になった合糸である²⁾。また、細く長い繊維を撚った綿糸で織られているのが特徴である。経糸は藍色を基調とし、赤・黄・白などの色糸で細縞を表し、緯糸は藍一色で構成されているものが多いが、色糸も使用されている。生地表面は光沢を持ち、布の厚さは比較的薄い緻密な布である。16世紀半ばからの南蛮貿易でわが国にもたらされた室町時代の古渡り品および江戸時代中期までの中渡り品は特に貴重な織物裂(きれ)である。これらは現在でも仕覆(しふく)とよばれる茶道具用袋物などとして珍重されている³⁾。袴や羽織などの実用品としては、元禄期(1688～1703)に非常に流行したが、それはまだ高級武士や一部の裕福な商人のものであった。渡来唐棧は高級品であったため、その需要をまかなうために江戸時代後期頃から国内で唐棧を模した布が織られるようになった⁴⁾。しかし、日本の在来種であるアジア綿

は太くて短く、緻密な紡績には不向きな品種であった。このため、渡来唐棧と同じ品質のものはできず唐棧と呼ばれた⁵⁾。一方、唐棧の産地である南アジア諸国では、東インド会社などによる西欧技術の導入で、伝統的な唐棧は作られなくなったと伝えられている。このため、現在に伝わる渡来唐棧は非常に貴重な染色・織物文化財となっている。唐棧に関する研究は染織史的なものが多く、材料科学的な研究は行われていない。このため、用いられた染色材料や製作された時代など不明な点が多い。著者らの唐棧布の色彩に関する研究の中で、分光反射スペクトルの異なる複数の黄色糸が見出された。一つは、天然の黄色染料で、他は天然染料とは異なるものであった。

本研究の目的は、唐棧の染色材料および染色技法を明らかにし、染織文化財の保存に関する基礎データを得ることである。本報では、特異な性質を示す黄色糸について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

用いた唐棧布試料(北田正弘所蔵)を Fig. 1 に示す。経糸には、藍、赤、黄、白(無染色)の色糸が用いられ、緯糸には藍色糸が使われている。経糸と緯糸は両方とも2本からなる合糸(糸2本を引き揃え合わせ糸としたもの)になってお

* 東京芸術大学大学院生(Graduate Student, Tokyo University of the Arts)

Fig. 1 Optical micrograph of *touzan* fabric imported in the late Edo period (the property of the one of authors; M. Kitada).

り、両糸が交互に交差した平織りである。織密度は経糸 6.3 本/mm²、緯糸 2.1 本/mm² である。糸の撚り方は Z(左)撚りで、この撚りは日本の S(右)撚りと逆で、渡来品の特徴を示している⁶⁾。

試料の詳しい産地や製作年代は不明であるが、江戸時代末期に海外より輸入された渡来品と推定される。表面の汚れ、有機染料の使用の判定には紫外線写真を用い、布表面の状態は、実体顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。繊維の寸法は、糸をほぐして単繊維を取り出し測定した。また、糸の表面形状を SEM で観察した。色糸の分光反射率は分光光度計により求めた。反射率の 100% 標準は BaSO₄ 白色粉末板である。染色材に含まれる元素は、EDX を用いて分析し、結晶構造は X 線回折装置により求めた。また、繊維内部への染料の浸入を調べるために、繊維をプラスチックに埋め込んで断面試料を作成し、EDX で測定した。

3. 実験結果

3.1 繊維の寸法

前述のように、唐棧には木綿糸が用いられている。木綿は産地によって繊維の長さや太さが異なることが知られており、エジプト、インドおよび東南アジア産は細長く、日本および中国産木綿は太く短い⁷⁾。したがって、繊維長から産地の推定が可能である。唐棧繊維 50 本(経糸: 黄 10 本・赤 10 本・藍 10 本・白 10 本、緯糸: 藍 10 本)の長さの平均値は 27.2 mm、最長は 34.7 mm であった。Fig. 2 に黄色糸の中で最長であった繊維を示す。綿糸は Fig. 2 のような単繊維が撚り合わされて、1 本の糸となっている。そのため、織られたとき、あるいは使用中などに繊維が切断され、元の繊維長より短くなっている恐れがある。したがって、木綿の産地および品種を特定するとき、最大繊維長で評価することが必要である。木綿の繊維長は、短、中、中長、長、超長に分類されており⁷⁾、これを考慮すると、本試料は中長繊維綿から長繊維綿に位置する。木綿繊維の断面は楕円形に近い形を示し、繊維 300 本の測定から求めた平均繊維径は、長径が約

Fig. 2 Optical micrograph of the longest cotton fiber.

Fig. 3 Reflectance spectra of *touzan* threads.

20 μm 、短径が約 8 μm で、中長繊維綿の寸法である。繊維長と繊維径の寸法から、本試料には海外産とみなされる綿糸が用いられており、渡来唐棧である。

3.2 光学的性質

黄色糸、赤糸および藍糸の可視紫外分光反射スペクトルを Fig. 3 に示す。黄色糸には、536 nm (2.3 eV) と 720 nm (1.7 eV) 付近に 2 つの吸収端が見られ、緑から赤までの幅広い反射を示す。肉眼の視感度で補正したスペクトルの中心波長は 560 nm であり、黄色に近いスペクトルである。赤糸には、610 nm と 710 nm 付近に 2 つの吸収端と 400 nm 付近にブロードなピークがみられる。このスペクトルは、400 nm 付近の青味を含む赤色で、shellac と呼ばれるラック貝殻虫 (*lacfera lacca*) から採取する臙脂(えんじ: cochineal)のスペクトルと一致する。藍糸には、740 nm 以上の波長領域で高い反射がみられるが、この領域は視感度が低いので 420 nm 付近の青色に相当するブロードなピークが人間の視覚に強く認識される。また、700 nm 以上の赤色の波長領域での反射は藍(indigo)によって染められた染織品にみられる特徴的な反射スペクトルであり、藍染色である。

3.3 黄色糸の分析

本試料には 4 色の糸が使われているが、EDX 分析では木綿に含まれる Na, Cl, K, Ca が共通元素として検出された。無染色の白色糸を除く色糸では、黄色糸だけに上述以外の金属元素が検出された。このため、黄色糸について詳しく検討した。

3.3.1 SEM 観察および EDX 分析

黄色糸表面の走査型電子顕微鏡像を Fig. 4 に示す。黄色糸の繊維表面には多数の微細な粒子像が観察される。このよ

うな粒子の付着は他の色系には見られなかった。Fig. 5 は黄色系に見られる粒子の高倍率 SEM 像である。粒子は多角形状を示し、その平面的な寸法は、長さが約 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 、幅が約 $0.2\sim 0.7\ \mu\text{m}$ である。形状から判断して、これらの粒子は結晶と考えられる。

これらの粒子の成分を明らかにするために EDX で分析した。黄色系表面の代表的な EDX スペクトル像を Fig. 6 に示す。黄色系からは、木綿繊維から通常検出される Na, Cl, K および Ca のほか、木綿繊維には含まれない Cr および Pb が検出された。木綿繊維に含まれる Na などの金属元素は染色に関する発色成分ではないので、黄色系の色に関与する成分として Cr と Pb が考えられる。3 価の Cr は緑色、4 価は黒、6 価は橙色および紫色を示すことが知られている⁸⁾。また、2 価の Pb は黄あるいは赤、3 価は褐色を呈する。したがって、これらの元素は染色材とみなされる結晶の成分と思われる。繊維表面で検出された主な元素(O を除く)の平均含有量は、Na : 6.3 mol%, Cl : 5.8 mol%, K : 5.1 mol%, Ca : 5.1 mol%, Cr : 42.2 mol%, Pb : 35.5 mol%であった。Cr/Pb mol 比は 1.19 である。微結晶領域の EDX による Cr/Pb

mol 比は 1.16 で繊維を含む EDX の結果とほぼ同じである。この結果から Cr と Pb を同量程度含む物質が染色材として使われた可能性が考えられる。

3.3.2 繊維断面の組成

上述のように、黄色系の表面には結晶とみなされる粒子が付着しており、これらからは Cr および Pb が検出された。染色材に起因すると思われる Cr および Pb が表面だけに存在するのか、あるいは繊維の中にも存在するのかを調べるため、糸断面試料を用いて元素分析を行った。

黄色系の繊維断面像を Fig. 7 に示す。繊維の表面近傍から中心部分までの領域($4\times 5\ \mu\text{m}$)について EDX で分析した結果、図中に示した a, b および c の何れからでも Cr および Pb が検出された。一例として b における EDX スペクトルを Fig. 8 に示す。a, b および c 領域の EDX 分析で得られた Cr/Pb mol 比は平均して 1.15 で、前述の繊維表面における Cr/Pb mol 比とほぼ同じである。前述の表面および繊維内部の分析値から明らかなように、Cr と Pb がほぼ同量検出される。したがって、染色材は繊維表面に付着しているだけではなく、繊維内部にも浸入している。

Fig. 4 Scanning electron micrograph of yellow thread.

Fig. 6 EDX spectrum of yellow thread.

Fig. 5 Enlarged scanning electron micrograph of particles on yellow thread surface.

Fig. 7 Cross-sectional scanning electron micrograph of yellow fiber. The letters a, b and c indicate analyzed points.

Fig. 8 EDX spectrum of point b of yellow fiber cross section shown in Fig. 7.

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of yellow thread.

3.3.3 X線回折

染色材として考えられる Cr と Pb を含む物質を同定するために、X線回折を行った。回折スペクトルを Fig. 9 に示す。基質の木綿成分であるセルロースはアモルファスに近い構造で、低角度側に存在する 2 つのブロードなピークがセルロース(JCPDS 50-2241)に一致する⁹⁾。木綿繊維の回折ピークの外、多数のピークが存在し、これらを解析した結果、クロム酸鉛 PbCrO_4 のものとよく一致した。Table 1 に回折スペクトルから求めた面間隔とクロム酸鉛 PbCrO_4 (JCPDS 08-0209)の面間隔との比較を示す。得られた面間隔は JCPDS データとほぼ一致する¹⁰⁾。しかし、EDX 分析からは Pb に比べ Cr の方が高いモル濃度で検出されることから、 PbCrO_4 になっていない未反応の Cr あるいは Cr 化合物が繊維に残存している可能性がある。

4. 考 察

EDX および X線回折の結果から、染色材として考えられるのはクロム酸鉛(PbCrO_4)である。クロム酸鉛の結晶系は単斜晶で複雑な構造を示し、Cr 原子 1 個と酸素原子(O)4 個で形成される正四面体構造が結晶中に含まれている。これが CrO_4^{2-} となって Pb^{2+} 原子と結合している。クロム酸鉛の

Table 1 Lattice spacing of yellow dyestuff, obtained by X-ray diffraction.

Lattice spacing (nm)	PbCrO_4 (nm)*	(hkl)	Lattice spacing (nm)	PbCrO_4 (nm)*	(hkl)
0.538	0.54300	-101	0.208	0.20900	212
0.499	0.51000	110	0.197	0.19780	-132
0.438	0.43800	-111	0.185	0.18470	-322
0.348	0.34800	200	0.169	0.16940	330
0.328	0.32800	120	0.166	0.16580	-114
0.302	0.30300	012	0.162	0.16140	-332
0.271	0.27100	-202	0.153	0.15340	-242
0.260	0.25970	112	0.142	0.14230	430
0.254	0.25490	-212	0.140	0.14030	-134
0.232	0.23200	031	0.130	0.13050	-522
0.225	0.22520	-103			

* JCPDS No. 08-0209

黄色の発色は CrO_4^{2-} によるものと考えられている⁸⁾。分光反射率(Fig. 3)にみられる 2 つの吸収端のうち、黄色の発色に強く関与しているのは 536 nm の吸収端である。 CrO_4 四面体は三酸化クロム(CrO_3)の基本構造で、共有結合性が強い¹¹⁾。 PbCrO_4 も CrO_4 四面体を基本構造としているので共有結合性が強く、分光反射率で測定された吸収端(2.3 eV)は PbCrO_4 のバンドギャップを示している。すなわち、 PbCrO_4 は 2.3 eV のバンドギャップを有する半導体である。したがって、2.3 eV を超えるエネルギーをもつ外部からの入射光は荷電子帯の電子を伝導帯に励起して入射光を吸収する。このため、2.3 eV 以下のエネルギーをもつ入射光が反射され、視感度の関係で黄色として観測される。発光ダイオードとして使われている GaP は同様なバンドギャップをもち($E=2.26$ eV)、結晶は黄橙色を示す。

クロム酸鉛を成分とする黄色顔料にはクロムイエローがある。クロムイエローは、19 世紀初頭に欧州で開発された合成人工顔料であり、油絵具などの塗料として広く知られている¹²⁾。クロムには多くの種類の化合物があり PbCrO_4 などは、6 価の Cr を含むので 6 価クロム化合物と呼ばれている。現在でも、顔料、染料、塗料に使われるほか、メッキや金属表面処理、酸化剤などに使われている¹³⁾。しかし、6 価クロムは強い毒性を示す。唐棧の一部は PbCrO_4 が使用されている文化財であるため、毒性があることを認識して取り扱わねばならない。一般に、これらを廃棄する際は、3 価クロムに還元して処理されており、他の文化財を含め、この分野にも周知する必要がある¹⁴⁾。

明治初期に東京府勸業課から発行された「西洋染色法」には、西洋で開発された染色技法が紹介されている¹⁵⁾。この中に、Fig. 10 で示すようにクロムイエローの染色法が「淡黄色の染方」として載っている。これを分かりやすい現代文に直して以下に示す。「桶に水を満たし、別の器に水で溶かした酢酸鉛 30 匁(37.5 g)をこの桶に注ぎ入れ、よく混ぜあわせる。次に、木綿 1 貫匁(3.75 kg)を入れて 50 分(3000 s)間浸し、取り出して水分を十分に搾り出す。別の桶に水を満たし、重クロム酸カリウム 15 匁(18.75 g)を入れてよく溶かし込み、これに上記の木綿を 10 分間(600 s)浸して後取り出し、よく水分を搾り去る。これを再び酢酸鉛溶液に 10 分間

Fig. 10 Description in book “Seiyō-Senshokuhou” published by Tokyo prefecture in 1881 (the property of the one of authors; M. Kitada).

浸し、清水で洗って水分を取り去り、乾かす。」

染色手順の大略は、(1)木綿を酢酸鉛($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)水溶液に 50 分ほど浸す。(2)これを取り出した後、重クロム酸カリウム($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)水溶液中に 20 分ほど浸す。(3)次に、再度、酢酸鉛水溶液に浸す。

この過程で起こる主な反応は、以下の式で表される。

すなわち、酢酸鉛の溶液に重クロム酸カリウムを加えると、クロム酸鉛が生じ黄色の沈殿として析出する。水溶性の酢酸カリウムと酢酸は水溶液中に残留する。本実験で唐棧の糸の表面に観察された粒子は、上記の反応によって生じたクロム酸鉛である。黄色の PbCrO_4 は水に不溶であり、これによって木綿繊維は黄色に染められている。また、断面の EDX 分析から明かなように、木綿繊維の内部まで Cr および Pb が浸入している。結晶となった PbCrO_4 が木綿繊維内部に浸入するのは考えにくく、繊維表面から Cr および Pb イオンが内部に浸入し、化合物が生じたものと考えられる。繊維内部への Cr などの浸入、内部における Cr および Pb がどのような状態で存在しているのかについては、引き続き検討を進めている。

19 世紀に欧州で開発されたクロムイエローによる染色法は、東インド会社によってインドなどの東南アジア諸国にもたらされ、それまでの植物染料に替わって使用されるようになった。クロムイエローの成分 PbCrO_4 は鉱物であるため色の劣化が極めて少ない。これに対して天然の黄色染料は植物から採取した有機物であり、退色しやすい。このため、天然

染料に代わり使われたものと考えられる。また、「西洋染色法」に述べられているように、わが国にも江戸時代末期から明治時代初期にかけて西洋で開発された様々な染色法が技術輸入された。前述のように、唐棧には国内で生産された和唐棧があり、これらに使われた黄色染料についても引き続き検討している。

5. 結 言

江戸時代後期に海外から渡来した唐棧に用いられている染料、特に黄色染料について検討した結果を以下にまとめる。

(1) 繊維長は平均 27.2 mm, 最長 34.7 mm であり、海外産の綿糸である。

(2) 黄色系の分光反射率は、赤から緑色までの幅広い反射を示し、536 nm (2.3 eV) と 720 nm (1.7 eV) に吸収端が現れる。視感度で補正したスペクトルの中心波長は 560 nm で黄色を示す。

(3) 黄色系繊維の表面には微粒子が観察され、その寸法は長さが約 1~2 μm , 幅が約 0.2~0.7 μm である。

(4) 繊維表面の EDX 分析では、木綿繊維の成分 Na, Cl, K, Ca のほか、染料の成分である Cr および Pb が検出された。繊維断面の EDX 分析からも、表面から検出された成分と同様に Cr および Pb がほぼ同量検出された。

(5) X 線回折の結果、クロム酸鉛(PbCrO_4)が同定された。

以上の結果、本研究で用いた渡来唐棧の黄色糸は、合成無機顔料である PbCrO_4 で染色されている。

本研究の一部は文部科学省科学研究費(文化財：萌芽)および科学研究費(特別研究員奨励費)による。記して感謝する。

文 献

- 1) R. Urano: *Touzan*, (Bunkasyuppankyoku, 1972) p. 11.
- 2) H. Hata: *Touzan*, (Akanesousyo IV, (Akaneya Syobou, 1932).
- 3) K. Iguchi, S. Sue, H. Nagashima: *Gensyoku Sadou Daijiten*, (Tankousya, 1975) p. 648.
- 4) K. Okamura: *Tateyama Touzan*, (Iseikatu Kenkyukai, 1987).
- 5) R. Uemura: *Minzoku to Sensyokubunka*, (Seibunsha, 1943).
- 6) K. Watanabe: *Momenhu no Kisochishiki*, (Kounan Shoin, 1950) p. 24.
- 7) Seni Gakkai: *Senibinran the second edition*, (Maruzen 1994) p. 83.
- 8) S. Nagakura et al.: *Iwanami Rikagakujiten the fifth edition* (Iwanamisyoten, 1998) p. 232.
- 9) JCPDS card No. 50-2241.
- 10) JCPDS card No. 08-0209.
- 11) S. Nagakura et al.: *Iwanami Rikagakujiten the fifth edition* (Iwanamisyoten, 1998) p. 530.
- 12) R. L. Feller: *Artist's Pigments I—A handbook of their history and characteristics—*, (National Gallery of Art, Washington, 1986) pp. 187-200.
- 13) Kankyousyou: *Kagakubusshitu fact sheet*, (PRTR data, 2006) pp. 1-69.
- 14) Kagakubusshitu Anzenjyohou Kenkyukai: *Kagakubusshitu Anzensei Databook* (Ohmusa, 1997) pp. 283-284.
- 15) *Zoutei Seiyō-Sensyokuhou the first volume*, (Tokyohu Kangyouka, 1881) p. 25.