

近代における有毒性が懸念される染色技術の再現

—近代染織品の保管に際する危険性—

渡邊 恵

〔指導教員：武庫川女子大学准教授 古濱 裕樹〕

キーワード：近代染色，捺染，無機顔料，染織文化財 保存科学

1. 研究の背景

私たちが着ている服はどのような発展と犠牲によって現在の姿になったのだろうか。私がこの研究を始めたきっかけに『死を招くファッション』という本がある¹⁾。本書は19世紀から20世紀前半における、欧州での危険なファッションについて述べており、私はその中でも有毒性のある物質を使用した染色について興味を持った。染色分野においても、安全性が確立されるまでに多くの発展と犠牲があり、日本では1887（明治20）年に、歌舞伎役者が鉛白によるおしろいを使用したことで、鉛による慢性中毒を引き起こした事件が知られている²⁾。鉛白は化粧品だけでなく染色においても使われており、当時の染織品からも検出された。また鉛白と同じく、鉛を含む色素であるクロムイエローなども検出され、日本においても多くの有毒性が懸念される染色が行われていたことが明らかとなった。そして、当時の文献からもさまざまな染色法が確認されたが、当時における染工場の染色過程や健康被害の実態は明らかになっていない。

2. 本研究の目的

近代染織品は現代のものとは比べても染色技法や色材が異なるため、文化財としての価値は大きく、今後の研究のためにも適切な管理が必要である。しかし有害性が懸念される染色によって染められた染織品は、劣化による粉塵の飛散、吸引によって管理者の健康を著しく害する危険性が考えられる。

本研究の目的は、当時の文献に記載されている染色法を再現することで、当時の色を記録した。また、染色堅ろう度試験を行い、試験前後の染着量の差から染織品を保管する際の人体への影響について考察した。

なお本要旨では多くの実験条件のうち捺染による染色方法の例を示した。捺染は顔料や染料を固着剤にまぜ、直接布地に擦り込む染色方法である。そのため顔料の生成と、当時における固着剤の再現も行った。

3. 実験方法

3-1. 顔料の生成

本研究ではクロムイエロー、クロムオレンジ、鉛白の顔料理論収量 0.01mol/L の溶液系から生成した。

(1) 使用薬品

- a. クロムイエロー：二クロム酸カリウム，酢酸鉛
- b. クロムオレンジ：水酸化ナトリウム
- c. 鉛白：酢酸鉛，酢酸，炭酸水素ナトリウム

(2) 実験手順

- a. クロムイエロー：0.01mol/L 二クロム酸カリウム水溶液に 0.02mol/L 酢酸鉛水溶液を加えた。
- b. クロムオレンジ：上記の方法で得たクロムイエロー顔料を 0.01mol/L 水酸化ナトリウム水溶液中で 15 分間加熱した。
- c. 鉛白：0.01mol/L 酢酸鉛水溶液に 0.1mol/L 塩酸を加え、0.1mol/L 炭酸水素ナトリウム粉末を少しずつ加えた。
溶液を生成後、すべて濾過を行い、得た顔料を乾燥させた。

3-2. 固着剤の検討

人体に無害な無機顔料である弁柄（田中直染料店）を用いて、豆汁、アラビアゴム、卵白による固着剤の検討を行った。

(1) 使用繊維：綿ブロード，絹羽二重 [25cm²]

(2) 使用薬品

- a. 豆汁：豆汁液 N-20（田中直染料店，以下豆汁液）
- b. アラビアゴム：アラビアゴム（富士フィルム和光純薬）
- c. 卵白：28%アンモニア水

(3) 固着剤の調製

- a. 豆汁：水でふやかした乾燥大豆 10g を水道水 200mL と共にミキサーにかけて濾した豆汁と、5 倍希釈した豆汁液 100mL の計 2 種類の液を調製した。
- b. アラビアゴム：ぬるま湯に溶かし、さらに水を加えた 7% と、一晩水にいれ、4 時間 85℃で煮沸した 7%水溶液の計 2 種の 7%水溶液を調製した。
- c. 卵白：卵白 40mL に顔料を加えた染色液から固着剤を調整した。卵白のみと、染色液 5mL にぬるま湯で溶かした方のアラビアゴム水溶液 4.29g を加えた液（卵白アラビアゴム）と、染色液 5mL に 28%アンモニア水 0.13mL を加えた液（卵白アンモニア）の計 3 種類の液を調整した。

(4) 実験手順

前処理として、試料をそれぞれの液に浸して乾燥させた。使用した顔料は 0.8g であり、染色液は卵白による固着剤以外すべて、固着剤を調製した後で顔料を加えて均一になるように攪拌して調製した。捺染は引染めを行い、試料が乾燥後、重ね塗りを行った。卵白による固着剤は乾燥後、家庭用蒸し器で 40 分間蒸熱した。捺染後の試料は水洗して乾燥させた。

3-3. 有毒性が懸念される顔料の捺染

前章の結果から、染色性のよかった豆汁、卵白アンモニアの固着剤を用いて、「3-1. 顔料の生成」で生成した顔料によ

る捺染を行った。また豆汁ではホルマリンを上掛けし（豆汁ホルマリン）、染色堅ろう度の向上を検討した。

(1)使用繊維：「3-2. 固着剤の検討」と同様

(2)使用薬品：37%ホルムアルデヒド液、28%アンモニア水

(3)捺染条件

- ・クロムイエロー：豆汁、豆汁ホルマリン、卵白アンモニア
- ・クロムオレンジ、鉛白：卵白アンモニア

(3)実験手順

「3-2. 固着剤の検討」と同様に捺染した。また豆汁ホルマリンの条件では、ホルムアルデヒド液に蒸留水を加えて調製した 0.1vol%ホルマリンを捺染後の試料に上掛けし、蒸し器で 30 分間蒸熱した。

3-4. 染色堅ろう度試験

捺染した試料の染色堅ろう度試験を行った。堅ろう度を明らかにすることで、顔料や固着剤の滑落を確認し、染織品を保管するうえでの人体への毒性を考慮することができる。

全ての試験において試験片の重ね塗り回数は 3 回とした。

(1)洗濯堅ろう度試験

JIS L 0844 (A-2 号) に準拠した内容で試験を行った。変更点として、試験片により強い負荷をかけるため、ステンレス鋼球 10 個を試験瓶に入れた。

(2)摩擦堅ろう度試験

JIS L 0849 (学振式Ⅱ形) に準拠した内容で試験を行った。

3-5. 色彩情報の取得と K/S 値による染着性の評価

前章の結果から、試験前後での染着量の変化を確かめるため、分光測色計を用いて分光反射率を得た。各条件における最大吸収波長は、乾燥大豆豆汁と豆汁ホルマリンの条件で 500nm となり、卵白アンモニアは最大吸収波長が特定できなかったため Total K/S 値によって染着性を求めた。

4. 結果及び考察

4-1. 固着剤の検討

- 豆汁：豆汁の方が濃く染まった。
- アラビアゴム：ぬるま湯に溶かした液の方が濃く染まったが、顔料が固着剤に混ざりにくく、両方でむらが見られた。
- 卵白：卵白アラビアゴムは顔料が固着剤に全く混ざらず、ほとんど繊維に染着しなかった、そして卵白だけの条件よりも、卵白アンモニアの方がむらなく濃く染まった。また重ね塗り回数が増えると試料表面に光沢が生じた。これは、卵白が蒸熱によって試料表面に薄い膜を張ったと考察する。

4-2 有毒性が懸念される顔料の捺染

豆汁、豆汁ホルマリンの固着剤で捺染した試料は鮮やかな色を呈した。しかし、卵白アンモニアでは弁柄の結果と異なり黒変が起きた。これは卵白が蒸熱により分解され、遊離した硫化水素が顔料中の酢酸鉛と反応し、硫化鉛(Ⅱ)を生成したことが原因として考えられる。



図 1 綿における一部染色結果

4-3. 色彩情報の取得と染着性の評価

染色布の K/S 値、および染色堅ろう度試験後の添付白布の K/S 値を表 1 に示した。卵白アンモニアは Total K/S 値を採用したため値が大きい。染色堅ろう度試験では、いずれの顔料、固着剤でも摩擦で移染が起きやすく、変退色は洗濯でわずかに起こった。また卵白を使用した捺染では摩擦試験後に K/S 値が増加した。これは摩擦によって試料表面の膜が滑落し、膜による光沢が減衰したと考察する。そして乾燥大豆豆汁と豆汁ホルマリンの結果から、後者のほうが染着性は高いが、添付白布の K/S 値に大きな差はなく、ホルマリンによる染色堅ろう度の向上は今回の実験では確認できなかった。

表 1 染色布および堅ろう度試験の汚染添付白布の K/S 値（上段は染色布の K/S、下段は堅ろう度試験後の添付白布の K/S）

| | クロムイエロー | | | クロムオレンジ | 鉛白 |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 豆汁 | 豆汁ホルマリン | 卵白アンモニア | 卵白アンモニア | 卵白アンモニア |
| 試験前綿 | 2.08 | 2.51 | 108.18 | 152.07 | 157.04 |
| 試験前絹 | 2.99 | 4.03 | 120.26 | 161.43 | 161.14 |
| 綿洗濯 | 0.82 | 0.01 | 27.10 | 60.58 | 68.71 |
| 絹洗濯 | 2.39 | 2.69 | 22.85 | 26.27 | 69.31 |
| 綿摩擦乾 | 0.55 | 0.35 | 1.47 | -8.24 | -0.76 |
| 綿摩擦湿 | 1.08 | 1.22 | -1.99 | -11.24 | 6.07 |
| 絹摩擦乾 | 1.27 | 1.42 | 25.31 | 8.48 | 36.58 |
| 絹摩擦湿 | 2.06 | 2.70 | -8.56 | 16.66 | 41.20 |

5. 結論及び今後の課題

本研究によって無機顔料の固着と脱落に関するいくつかの知見が得られた。染織品の保管に際し、乾燥時でも摩擦によってわずかでも顔料や固着剤の滑落が予想される。染織品は繊維の劣化も進むことから当時の状態を保つのは難しく、少しの摩擦で顔料や固着剤が滑落する。そのため滑落した粉塵を吸引した場合、健康を害する可能性がある。また当時の資料には、今回再現した捺染法のほかにも様々な染色法が記載されているが、本研究の結果から必ずしも試験通りの結果とならず、当時の染工場における染色を明らかにするには、より多くの調査と再現が必要である。

注及び参考文献

- 1)アリソン・マッシュューズデーヴィット著、安部恵子訳：死を招くファッションー服飾とテクノロジーの危険な関係、化学同人、2019
- 2)北原十三男：実地美容術、112、1931