

武庫川女子大学附属総合ミュージアム所蔵着物資料の色彩分析 第2報 —蛍光X線元素分析による染色由来の金属検出の検討—

古濱 裕樹

生活環境学部生活環境学科 講師

抄録

貴重な染織品を非破壊手法で化学分析することで、染織品の適切な保管や修復に貢献することができる。ハンドヘルド型蛍光X線元素分析は短時間で正確な元素分析を行うことができ、絵画や陶磁器などには活用されているが、国内で染織品に使われることは少なかった。筆者はハンドヘルド型蛍光X線分析計を使った非破壊手法で、染織品に含まれる媒染金属の検出を試みた。その結果、一般的な媒染時の金属量よりも少ない、微量濃度で染めた染色試料からも金属の検出に成功した。絹はスズ、鉄、銅、アルミニウム、クロムのいずれも検出が可能であり、毛や綿も金属の種類によっては慎重な分析を要するが検出は可能であった。

キーワード：天然染料、媒染、金属、蛍光X線元素分析

1. 緒論

筆者は武庫川女子大学附属総合ミュージアムが所蔵する近代の着物資料に対し、色彩にフォーカスをあてた科学的な分析を続けている。前報では、収蔵着物と現代アパレル衣料を分光測色し、色彩の比較を行った。そして、筆者が構築を続けている天然染料色彩データベースも活用し、近代着物の色彩の特質の一端を明らかにした¹⁾。染色された色が天然染料で染まる色か否かを色彩値から判定する天然色判定ツールについても報告した²⁾。しかし、合成染料によって天然染料で染まる色も染められるため、天然染料で染まる色を天然染料で染めたか合成染料で染めたかについては、色彩値のみによる判定はできない。

合成染料は1856年に発明されたが、最初に日本に舶来したのは1860年代だとされている。ただ、合成染料の使用における知識の欠如から質の高い染色が行われず、天然染料からの置き換えが本格的に進むのは明治中期以降になってからである。明治後期から大正初期になると合

成染料が主流となったようだ³⁾。ただし、染料によって状況は異なり、中米原産の植物であるログウッドを用いた黒染めは昭和以降、平成に入っても引き続き行われた。和服と洋服、礼服と普段着でも違いはあろう。そのような染色技術が大きく変化する時期の服飾資料の染料を明らかにすることで適切な保管や修復が可能となる。

染料の化学分析には様々な方法がある。高速液体クロマトグラフィー（HPLC）は高い分析精度が期待できるが、資料の裁断小片を有機溶剤に浸漬して染料を溶出させる破壊検査となる。近年は技術の向上により微量の試料で分析できるとはいえ、元の資料を傷つけることは博物館業界からは忌避される。つまり、分析は非破壊によるものであることが重要である。筆者は非破壊分析として分光測色からの二次微分スペクトルによる染料分析を行っている⁴⁾。この手法は、対象物に計測機器で軽く触れ、ごく短時間の可視光を照射するだけのもので、資料に与えるダメージはほぼ皆無である。ただし、す

すべての染料が同定できるわけではなく、特に複数の染料で染め重ねた試料では精度が劣る。そこで別の非破壊分析手法を併用することが要求される。

今回は、ハンドヘルド型計測器を用いた蛍光X線元素分析についての検討を行った。蛍光X線元素分析は、試料にX線を照射し、原子の電子遷移で生じる元素種ごとに固有の蛍光X線（特性X線）を検出することで含有元素を同定するものである。繊維業界でも品質管理やトラブル事例の原因調査に活用されるが、据置型装置による分析で測定物が計測器内に入るよう裁断が要求される。それに対してハンドヘルド型装置は着物などの測定資料をそのままの形、つまり非破壊で分析結果を得ることができる。計測器の試料室を真空にして空気の影響を排除できる据置型に比べ検出元素は限られるが、ハンドヘルド型でもシリコンドリフト検出器（SDD）搭載の高性能機種を用いれば原子番号12のマグネシウムから92のウランまでの元素を検出することができる。染料分析では、原子番号11のナトリウムよりも小さな軽元素の分析は必要ない。ハンドヘルド型蛍光X線元素分析は、国内では博物館で絵画や工芸品の顔料分析への活用例は多々あるが、染織分野ではほとんど使われていない。染織物の染料は絵画等の顔料と比較し、含有量が少ないため分析が容易ではない。しかし、近年はハンドヘルド型蛍光X線元素分析装置の性能向上により、繊維が含有する微量元素の検出も可能となっている。本法による海外の博物館によるテキスタイル分析事例⁵⁾が報告されている。しかし、軽元素のアルミニウムの検出事例は少なく、検出の可否は明確ではない。そこで、附属ミュージアム資料等貴重染織品の分析に先立ち、その基礎データとなる金属含有染色物の蛍光X線元素分析を行った結果について報告する。

また、近代の国内外の文献を調査し、今回の分析対象の金属が検出される事例について考察を行った。近代以前は口伝や秘伝として明文化されていない染色技法も少なくなかったため、

当時の染色者が身近に存在する金属の塩を用いたことも考えられる。

試料に含まれる元素を明らかにできれば、染料を探る手がかりとなる。二次微分スペクトル法と蛍光X線元素分析法を併用することで、染料鑑別の精度を大きく向上させることが期待される。

2. 方法

2.1 試料

研究室にて各種繊維に精製ラック色素で染色した。染色後、自然光に1ヶ月間露光させて変退色を生じさせ、さらに6年9ヶ月間室内暗所で保管して劣化した試料を使用した。これらは媒染濃度と堅牢度の関係を見出すために作製した試料であるが、物理的にも適度に損傷を受けており、研究対象として染色直後の表面に様々な不純物が残っているものよりも適切であると判断した。

2.1.1 染色

染料はダイワ化成株式会社の食用色素「ハイレッドS」（ラック色素100%粉末、色価1400）を使用した。繊維は絹（14匁紡緯羽二重、(株)芦城）、綿（ブロード、(株)色染社）、ナイロン（タフタ、(株)色染社）、毛（モスリン、(株)色染社）の4種類の平織織物を裁断して用いた。絹は0.35%o.w.f.、綿は0.79%o.w.f.、ナイロン0.43%o.w.f.、毛は0.74%o.w.f.とし、浴比1:25で、促染剤として酢酸を5mL/L添加して、80°Cで1時間染色した。その後、十分な量のイオン交換水で30秒すすぐ作業を2回繰り返した。媒染は後媒染とし、媒染に用いた金属はスズイオンとして、塩化スズ（Ⅱ）二水和物（和光純薬工業(株)、試薬特級）、塩化スズ（Ⅳ）五水和物（和光純薬工業(株)、和光特級）の2種、鉄イオンとして硫酸鉄（Ⅱ）七水和物（和光純薬工業(株)、試薬特級）、塩化鉄（Ⅲ）六水和物（和光純薬工業(株)、試薬特級）の2種、銅イオンとして酢酸銅（Ⅱ）一水和物（和光純薬工業(株)、和光一級）、アルミニウムイオンとして酢酸アルミニ

ウム（ナカライテスク株）、クロムイオンとして酢酸クロム（Ⅲ）（和光純薬工業株、化学用）の計8種類であり、無媒染のものも作成した。媒染濃度は金属ごとに5、2、1、0.5、0.2、0.1% o.w.f.の6段階とし、浴比は1:50で、50°Cで30分間媒染を行った。その後、十分な量のイオン交換水で30秒すすぐ作業を2回繰り返した。なお、天然染料の金属イオン媒染濃度は過去に12名の染色家や研究者の実態を調べた調査結果によれば1.2~342% o.w.f.の範囲にあった⁶⁾。したがって、今回の媒染濃度は発色反応も完全に引き起こされないような極めて微量の媒染濃度も含め検討したことになる。

2.1.2 自然光露光

蛍光増白剤を含まない白紙に染色布を両面テープ（ニチバン ナイスタック 一般タイプ）で張り付け、全体をポリエチレンフィルム（可視光および365nmの紫外線が概ね透過することを確認済）で覆い、南空に面した雨の当たらない屋外に約1か月間出しておいた。照度UVレコーダー（TR-74Ui、株ティアンドデイ）で照射光量および照射紫外線量をモニタリングし、正常に露光されていることを確認した。

2.2 蛍光X線元素分析

Bruker社製ハンドヘルド型蛍光X線元素分析装置S1 Titan 600を使用した。着物資料の分析を想定して、蛍光X線分析装置用スライダに装着し、開放空間で机上に静置した試料の計測を行った。試料は清浄な鉛ガラス（6mm厚円柱形、 $\varnothing 50\text{mm}$ ）の上に織物1枚を折り重ね

ずに静置し計測した。計測結果のピーク同定などの解析はArtaxソフトウェアを用いて行った。ピーク強度はスペクトルにおける起点から終点までのピーク面積からバックグラウンドを除算した値（ROI）で表した。

今回の蛍光X線元素分析の測定条件は以下の通りとした。X線管球はRh、一次フィルターは使用せず、管電圧30kV、管電流65 μA 、照射径 $\varnothing 5\text{mm}$ 、測定時間30secである。

3. 結果と考察

3.1 鉛ガラスの影響

蛍光X線（XRF）元素分析で試料に照射されるX線は、金属では数十 μm 、樹脂では数mmの深さまで到達する。布のような薄い非金属試料のXRF測定では、照射X線が試料を透過し、背後にも到達するため、背後にX線を吸収する素材を設置する必要がある、今回は鉛ガラスを用いた。試料の背後に設置する鉛ガラスが測定結果に及ぼす影響を評価するため、鉛ガラス単独および比較として金属鉛板のXRFスペクトルを計測した（図1）。

Pb（鉛）の特性X線が10.5keV（ $L\alpha$ ）、12.6keV（ $L\beta$ ）、14.8keVと15.1keV（ $L\gamma$ ）、およびサムピークが21.1keVと25.2keVに現れた。鉛ガラス、鉛板ともにFe（鉄）も検出された。また、金属鉛にはない鉛ガラスの特徴としてK（カリウム）とBa（バリウム）、Si（ケイ素）を検出した。媒染剤として使われる可能性がある金属はAl、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sn、Sb、Pb、Biなどが挙げられる^{7)、8)、9)}が、このうち鉛ガラスによって検出に影響を受

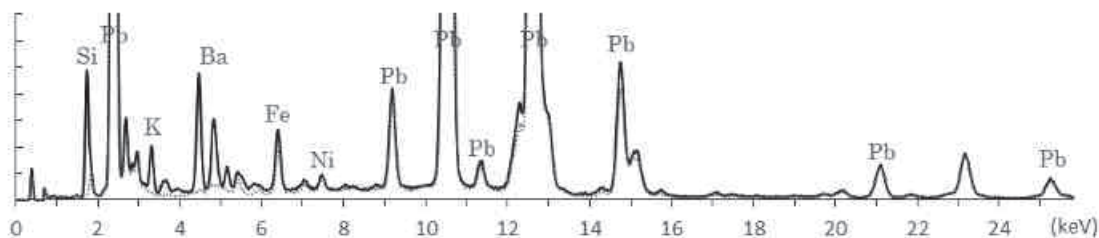


図1 鉛ガラスのXRFスペクトル（鉛ガラス：黒線、金属鉛板：赤点線）

ける可能性がある元素はSn（スズ）とBi（ビスマス）、Pbである。Snは25.2keVに $K\alpha$ のピークがあり、Pbのサムピークと完全に重なるため、Snの検出は $L\alpha$ 、 $L\beta$ のピークを使う必要がある。Biは現代日本の染色文献に登場することは皆無だが、近代欧州の染色資料には登場する¹⁰⁾。仮に使われていた場合10.8keV ($L\alpha$)と13.0keV ($L\beta$)がPbの特性X線のピーク割れあるいはショルダーピークとして検出できる可能性があり、今後検討したい。媒染剤としてのPbはほぼ検出不可能である。現代の染色でPbが媒染剤に使われることは稀であるが、近代の染色資料には登場する^{7)、10)}。媒染剤以外にPbが含まれる事例としてクロム酸鉛であるクロマイエローやクロムオレンジによる綿の染色⁷⁾があるがCrによって検出可能である。媒染剤としてのPbの検出については今後の検討課題とする。鉛ガラス中の副成分が影響する可能性がある金属はFeとCrである。いずれも鉛ガラスからは少量の検出にとどまるため、媒染剤等で使われた場合はピーク強度が大きく現れる可能性があると考えられる。

鉛ガラスは平滑で測定繊維試料に摩擦損傷を与えたり異物を残したりする危険性がない。貴重な染織品を平置や吊掛でPbとBi以外のXRF元素分析を行う際のバックシートとして適していることがわかった。

3.2 無媒染染色試料

ラックで無媒染の染色を行った繊維のXRF元素分析を行った。毛、ナイロンは濃く鈍い赤色に染まっているが、染色当初は淡い赤色であった絹と綿はほぼ完全に退色し、無色に近い。XRFスペクトルの高エネルギー部に繊維による違いがなかったため、0～5.5keVについて図2に示した。

毛はS（硫黄）を2.31keVの $L\alpha$ によって検出した。絹、綿、ナイロンは特筆すべき検出元素はなかった。いずれの繊維からも検出されたK、Ba、Cr、Fe（6.40keV）は背後の鉛ガラス由来であると考えられる。

測定試料の布を折り重ねて厚くすれば、背後の鉛ガラスの影響が低減し、繊維に含む微量元素の検出が可能になる。今回は、実際の着物試料の計測に際して、肉厚の裏地の存在や過度な荷重をかけることによる損傷の恐れなど様々な要因から、折り重ねられない試料があることを想定し、1枚を折り重ねずに測定した。また、今回の計測時間は実地での多数の着物試料の計測を想定して30秒という短いものに設定した。計測時間を長くすればノイズが低減し、XRFスペクトルの低検出部の線形が平滑となってピークが明確に現れる。特にアルミニウムなどのピーク強度（XRFスペクトルの縦軸は発生した蛍光X線の検出数を示す。今回はピーク強度として、ピークの山の面積（ROI）で検討している）が低い元素種が含まれることが考えられる場合は測定試料の状態に応じて計測時間を長くすることがよい。

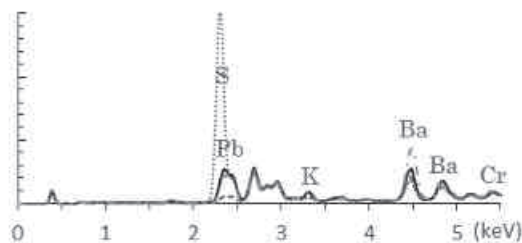


図2 無媒染ラック染色繊維のXRFスペクトル（絹：黒線、毛：赤点線、綿：青破線、ナイロン：緑一点破線）

3.3 錫（Sn）媒染

3.3.1 繊維と錫の関わり

錫は金属としての利用の歴史は古く、正倉院にも舶来した錫薬壺が残り、木画にも使われた¹¹⁾。合金の青銅にも数%程度含まれる。錫の原産地は世界各地に存在するが、日本でも近世以降に錫山鉱山（鹿児島）、木浦鉱山（大分）、明延鉱山（兵庫、ただし錫の産出開始は1909年）などで採掘された。錫は鉄や銅、金、銀などと同様に古くから使われた金属である。

金属錫を塩酸に溶解すると、錫塩の塩化スズ（II）（ SnCl_2 、塩化第一スズ）が生成する。

その塩化スズ(Ⅱ)を塩素や硝酸などで酸化すると塩化スズ(Ⅳ)(SnCl_4 、塩化第二スズ)に変わる。両性元素である金属錫はアルカリとも反応してスズ酸塩となり、スズ酸ナトリウム三水和物($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)などの錯塩が生成し、これも天然染料の媒染に使うことができる。近世以前の媒染剤使用事例として、コチニールの緋色(スカーレット)染色が有名である。1630年にオランダの発明家ドレベルが塩化スズ(Ⅱ)で鮮やかに発色する現象を偶然に発見し、彼の子たちが産業化して大成功をおさめ、欧州に広まったとされている¹²⁾。

現代の錫媒染では、塩化スズ水溶液が強酸性で、酸化還元作用も有し、染色結果に影響を及ぼす場合があることから、強アルカリ性のスズ酸ナトリウム水溶液を中和して中性に近づけた水溶液を使うことも多い。錫媒染はコチニールやラックなどでアルミニウム媒染よりも鮮やかな赤色を得ることができる。

日本において江戸期の染色文献に錫塩についての記載は見出だせない。江戸末期から明治初期にかけて舶来の緋色のモスリン(毛織物)にコチニールの錫媒染のものがあるが、日本国内にはこれを染める技術がなかったという²⁾。1878年の英米の複数の染色書を訳して編集した書物¹³⁾には、毛を赤紅色に染める方法として、紫蟲(ケルメス)の熱湯抽出液に塩化スズを加えて溶かしたところにミョウバンで先媒染した毛を浸して染める方法が記されている。1882年の染料の便覧的書物¹⁴⁾には塩化スズが記載され、新しく国内で広まり始めた合成染料の正しい染色法を解説する1880年代の書物^{15)、16)、17)}には錫媒染の方法も記されている。国内では明治10年代に錫媒染の技術が広まっていったのではないかと考えられる。

繊維から媒染剤以外の用途の錫が検出される事例として、次のことが挙げられる。まずは絹の増量加工である。錫を用いた絹繊維の増量は20世紀初頭頃から行われている¹⁸⁾。重量を増すだけでなく、嵩高さ、防しわ性、染色性などが向上する効果もあり、近代以降国内外で広

く行われた加工である。塩化スズ(Ⅳ)水溶液で絹を処理するもので、繊維重量の10~200%程度の多量の錫を繊維内部に含有することになる。増量工程でケイ酸塩による後処理が行われれば、ケイ素も含まれる。日本では錫塩が高価だったため、アルミニウムやアンチモン、カルシウムを併用することもあったようである。錫ではなく、鉛による増量加工もあった。増量加工の金属は色素にも作用するため、染色の媒染の効果も得られる。

昭和中期以降は有機スズ化合物による後加工も行われた。毒性が懸念され、規制等により近年は減少傾向にあるが、トリブチルスズなどが繊維製品の防菌・防カビ剤として使われる。カーテンなどの難燃加工にも用いた。有機スズ化合物は合成繊維や合成樹脂の製造触媒や安定化剤にも使われる。

3.3.2 繊維内の錫の蛍光X線検出

3.3.2.1 塩化スズ(Ⅱ) SnCl_2

塩化スズ(Ⅱ)は2価のスズイオン(Sn^{2+})の錫塩である。かつての錫媒染における代表的な試薬で、近代の書物にもよく登場する。水溶液は強酸性で、酸性で溶出したり変色したりする色素には不向きである。今回使用したラックはカルボキシ基を有する色素であり、強酸性で不溶化して析出する恐れはあるが、溶出することはなく、耐酸性は良好とされている。また、 Sn^{2+} は還元作用を持つため、色素によっては還元される場合があり、ラック色素も影響を受ける可能性がある。天然染料の染色において大正期の文献では、塩化スズ(Ⅱ)は毛の各種染料の媒染、絹のログウッドの黒染、綿のトルコ赤染のタンニンと併用で用いられることが示されている⁷⁾。5%o.w.f.で媒染した絹のXRFスペクトルを図3に示した。

スズの3.44keVの $L\alpha$ が検出された。3.66keVの $L\beta$ も明確に存在した。一方で、スズの25.3keV付近の $K\alpha$ は強度が低いピークであるが、背景の鉛ガラスの大きなピークと重なったため、検出されなかった。絹の媒染濃度を6段

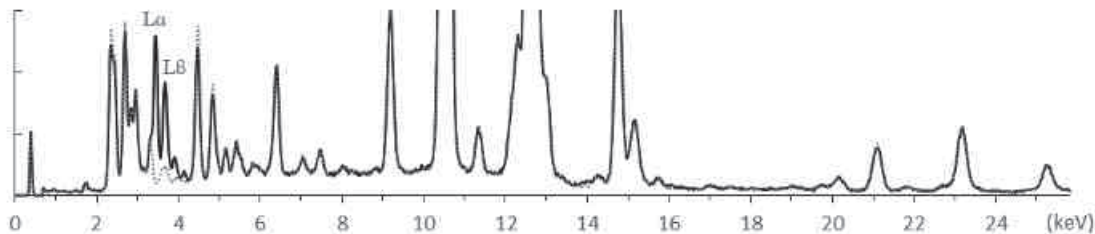


図3 5%o.w.f.塩化スズ(II)媒染絹(黒線)と無媒染絹(赤点線)のXRFスペクトル

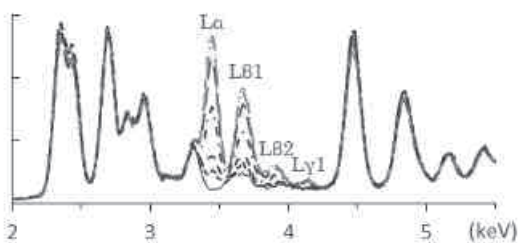


図4 塩化スズ(II)媒染濃度ごとの絹のXRFスペクトル(5%:赤長二点鎖線、2%:橙長鎖線、1%:茶長破線、0.5%:緑一点破線、0.2%:青破線、0.1%:紫点線、無媒染:黒実線)

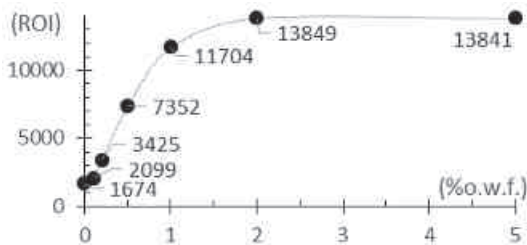


図5 図4の3.332~3.552keVにおけるピーク強度と媒染濃度の関係

階に変えた場合のXRFスペクトルを図4に、スズの $L\alpha$ のピーク強度と媒染濃度の関係を図5に示した。

絹の染色直後は淡い赤色で、媒染剤の濃度が低いほど鮮やかな赤色となっており、濃度が高いものは薄く鈍くなった。自然光露光によって幾らか退色しているが、いずれも色みは残っている。染色布のXRFスペクトルは媒染濃度が高いほどSnの $K\alpha$ のピーク強度が高かったが、2%o.w.f.と5%o.w.f.の差はなかった。2%

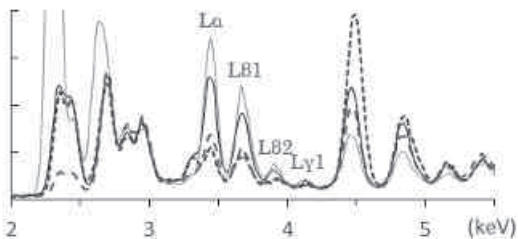


図6 5%o.w.f.塩化スズ(II)媒染の各種繊維のXRFスペクトル(絹:黒実線、毛:橙実線、綿:青破線、ナイロン:緑点線)

o.w.f.以上のものはそれより低い濃度と比較し染まった色は薄いですが、Snはより多く含まれていた。高濃度の Sn^{2+} によってラック色素が還元作用を受けた可能性も考えられる。繊維の違いによるXRFスペクトルを図6に示した。

毛とナイロンは無媒染でも濃く染まったが、塩化スズ(II)媒染により鮮やかな赤色に変わり、高濃度ほど鮮やかさが増した。ナイロンも5%o.w.f.は鮮やかな濃い赤色となった。色みから媒染の効果は確認されるが、ナイロンのSnのピーク強度は絹よりも小さかった。絹は増量加工と同様の原理によって金属が色素と配位結合せずとも非結晶領域にイオン吸着することが考えられるが、結晶化度が高いナイロンは色素と配位結合している金属が主であることが考えられる。

Snの $L\alpha$ 、 $L\beta$ のピーク強度が大きいものは毛、次いで絹と綿であった。 $L\alpha$ のピーク強度は無媒染と比較して、毛が75倍、絹と綿が21~22倍、ナイロンは8倍であった。全ての織

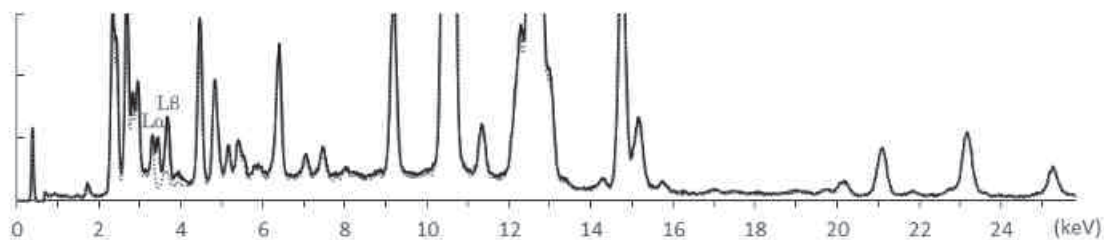


図7 5%o.w.f.塩化スズ(IV)媒染絹(黒線)と無媒染絹(赤点線)のXRFスペクトル

維で明確な検出が可能であった。

3.3.2.2 塩化スズ(IV) SnCl_4

塩化スズ(IV)は4価のスズイオン(Sn^{4+})の錫塩である。塩化スズ(II)同様、水溶液は強酸性で、酸性で溶出したり変色したりする色素には不向きである。大正期の文献には、絹は増量加工の効果も併せて得られ、綿もタンニンと併用して染められるが、毛に対してはほとん

ど用いられないとある⁷⁾。

4価の錫塩としてスズ酸ナトリウム三水和物もある。ヘキサヒドロキシドスズ(IV)酸イオンから形成される錯塩である。塩化スズ(IV)は冷蔵保管を要し、吸湿により有毒の塩化水素を発生する難点があるため、室温安定で毒性の低いスズ酸ナトリウムの方が手工芸染色では扱いやすい。強アルカリ性の水溶液をクエン酸等で中和して媒染に用いる。大正期の文献には、塩化スズ(IV)と同様の用途で媒染に用いることが記されている⁷⁾。今回は塩化スズ(IV)で検討した。5%o.w.f.で媒染した絹のXRFスペクトルを図7に示した。

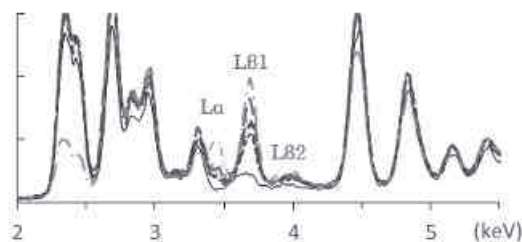


図8 塩化スズ(IV)媒染濃度ごとの絹のXRFスペクトル(5%:赤長二点鎖線、2%:橙長鎖線、1%:茶長破線、0.5%:緑一点破線、0.2%:青破線、0.1%:紫点線、無媒染:黒実線)

Sn の3.44keVの $L\alpha$ 、3.66keVの $L\beta$ が明確に現れた。ピーク強度は、塩化スズ(II)では $L\alpha$ が $L\beta$ より高かったが、塩化スズ(IV)では $L\beta$ が $L\alpha$ より高かった。絹の媒染濃度を6段階に変えた場合のXRFスペクトルを図8に、スズの $L\alpha$ および $L\beta$ のピーク強度と媒染濃度の関係を図9に示した。

絹の色は淡い赤色で、塩化スズ(II)より

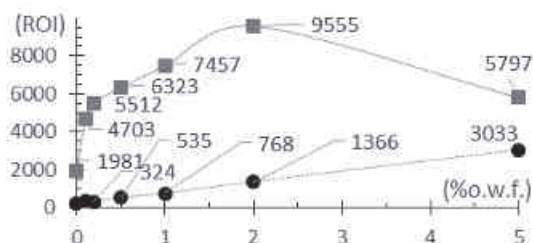


図9 図8の3.379~3.552keV(丸点黒線)と3.592~3.799keV(四角点赤線)におけるピーク強度と媒染濃度の関係

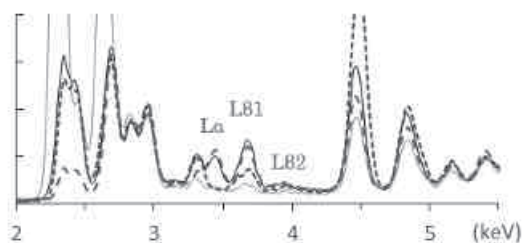


図10 5%o.w.f.塩化スズ(IV)媒染の各種繊維のXRFスペクトル(絹:黒実線、毛:橙実線、綿:青破線、ナイロン:緑点線)

も幾分黄みがかっている。0.5～2%o.w.f.が比較的よく染まっている。L α は媒染濃度が高いほどピーク強度も高かったが、L β は2%o.w.f.が最も高かった。繊維の違いによるXRFスペクトルを図10に示した。

毛、ナイロンは無媒染よりも黄みの強い色となり、媒染濃度が高いほど黄みが強かった。ただし、ナイロンは日光露光により変退色し、いずれの濃度も無媒染の色に近いものになった。綿は染色直後の時点ではほぼ無色だった。XRFスペクトルでは、絹と綿にL α 、L β のピークが明確に表れた。L α のピーク強度は無媒染と比較して、綿が23倍、絹が7倍であった。毛はL α が1.7倍、L β が0.4倍となり、L β のピークは無媒染よりも減少する結果となった。ナイロンはL α が1.3倍、L β が1.8倍であった。毛とナイロンの検出では複数箇所を計測する等の慎重な検討が必要である。毛は媒染によって黄みがかかり媒染の効果が認められるが、金属の検出は困難であった。

3.4 鉄 (Fe) 媒染

3.4.1 繊維と鉄の関わり

日本での金属鉄の利用は錫以上に古く、5世紀の古墳から甲冑や剣、馬具等の鉄製品が多数出土している。6世紀のたたら製鉄の痕跡もみられる。現在多用される合金のステンレス鋼は20世紀に実用化されたものであるが、近代以前は、鉄の含有炭素の割合で強度や硬さを調整した鋼が使われ農具や武器にも多用された。鉄は地球上に非常に多く存在する元素で、原料鉱石も世界中から産出し、近代以前の日本でも中国山地や東北地方など各地で採掘された。

近世にも錆びた鉄釘を米酢などの酢酸に溶かした鉄漿（成分は酢酸鉄）や、木酢液に溶かした木酢酸鉄は女性のお歯黒の着色にも使われた。染色では、現在も本場奄美大島紬で行われる泥染めは土壌の鉄イオンを利用したものである。1666年の「紺屋茶染口伝書」には憲法黒などの染色法に鉄媒染が記述され、江戸後期の「紅紫茜染方并金鍍秘伝」にも緑礬（成分は硫

酸鉄）の記載がある。一般的に鉄イオンで媒染すると色が鈍くなる。鉄媒染は、タンニンと結合させて黒を得るために重要であった。

鉄媒染は染色後の繊維の劣化が進みやすくなるという¹⁹⁾。近代以前の黒染の染織物に物理損傷が見られる場合、しばしば鉄媒染が疑われる。1870年代以降に登場し近代に多用された硫化染料による綿の黒染めも鉄とは異なる原理で脆化する。硫化染料は元素分析での硫黄の検出や繊維表面のpH計測で判別できる。

繊維から媒染剤以外の用途の鉄が検出される事例として、次のことが挙げられる。繊維製造時に織機、紡績機等からの摩擦によって生じた鉄粉の混入である。染色時の鉄製容器からも僅かな鉄イオンが溶出する。酸化鉄や砂鉄などの成分が多く含まれている土砂の付着もある。また、生活用水にも微量の鉄イオンが含まれることがあり洗濯時に付着する。このように、繊維からは広く検出される可能性がある元素であり、XRFスペクトルではピーク強度から判断する必要がある。

3.4.2 繊維内の鉄の蛍光X線検出

3.4.2.1 硫酸鉄 (II) FeSO₄

硫酸鉄 (II) は2価の鉄イオン (Fe²⁺) の鉄塩である。室温で安定な薄青色粉末であるが、徐々に空気酸化により黄褐色の水不溶酸化物に変化する。水溶液中で電離し生じた2価の鉄イオンは酸化されて3価の鉄イオン (Fe³⁺) に変わり、両者の混合溶液となる²⁰⁾。江戸期には緑礬の名称で既に使われていた。取扱いも容易で安全性も高い試薬であるので、現在の手工芸染色でもよく使われる。

Fe²⁺の鉄塩には酢酸鉄 (II) もある。鉄を酢酸に溶解させたもので、近世には鉄漿として使われた。鉄漿は溶液で保管されるが酸化によって酢酸鉄 (III) に変化しやすい。木材の乾留で得られる木酢液に鉄を溶解させた木酢酸鉄は、木材由来の夾雑成分により酸化されにくいという⁷⁾。これらも硫酸鉄 (II) 同様に媒染に使われる。硫酸鉄 (II) について大正期の文献には、

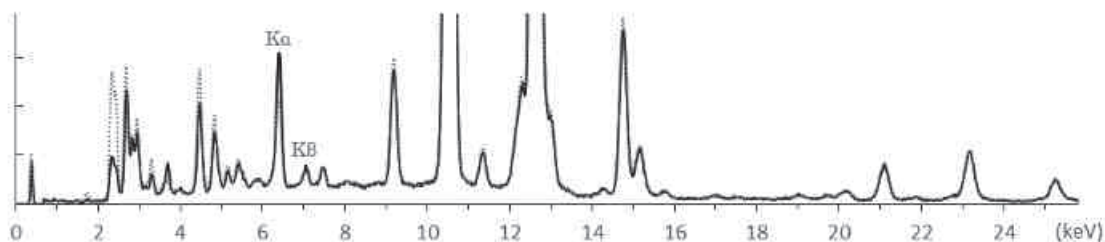


図11 5%o.w.f.硫酸鉄(Ⅱ)媒染絹(黒線)と無媒染絹(赤点線)のXRFスペクトル

天然からも産出する最も古く知られた媒染剤で、天然物の場合は、銅やアルミニウム、亜鉛の不純物を含む場合があるため純度の高いものを選ぶべきであり、綿、毛の黒染に用いるほか、藍の緑礬建にも使われたことが書かれている⁷⁾。5%o.w.f.で媒染した絹のXRFスペクトルを図11に示した。

前述の通り、背後の鉛ガラスや未染色織物に含まれる鉄が検出されるため、鉄媒染の有無

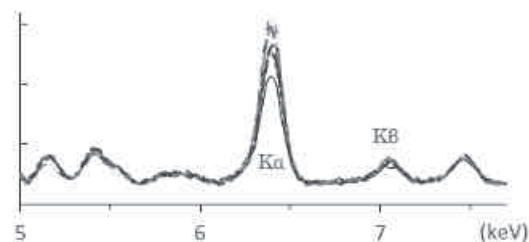


図12 硫酸鉄(Ⅱ)媒染濃度ごとの絹のXRFスペクトル(5%:赤長二点鎖線、2%:橙長鎖線、1%:茶長破線、0.5%:緑一点破線、0.2%:青破線、0.1%:紫点線、無媒染:黒実線)

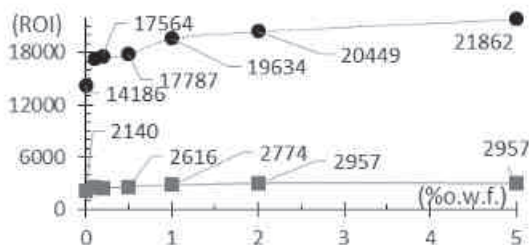


図13 図12の6.208~6.563keV(丸点黒線)と6.951~7.193keV(四角点赤線)におけるピーク強度と媒染濃度の関係

は色が異なる複数部位のXRF測定を行い、ピーク強度の相対的な変化から判断することになる。今回、鉄の6.40keVのKα、7.06keVのKβともに無媒染試料よりもピーク強度が高かった。絹の媒染濃度を6段階に変えた場合のXRFスペクトルを図12に、KαおよびKβにおけるピーク強度と媒染濃度の関係を図13に示した。

硫酸鉄(Ⅱ)媒染した絹の色みは、染色直後には緑みの褐色いわゆるカーキ色であったが、XRF計測時には変退色し、酸化鉄の色と思われる薄い褐色であった。高濃度ほど濃い色であった。XRFスペクトルのピーク強度は媒染濃度が高いほど強かった。無媒染より明らかにピーク強度が高くなっており、媒染の鉄が検出可能であった。繊維の違いによるXRFスペクトルを図14に示した。

硫酸鉄媒染で毛やナイロンは鈍い色となった。特に毛の5%o.w.f.は濃暗色であった。綿は薄い黄褐色であった。XRFスペクトルでは、Kαのピーク強度は無媒染と比較して、毛は2倍、絹は1.5倍になり、明確な検出が可能であった。綿

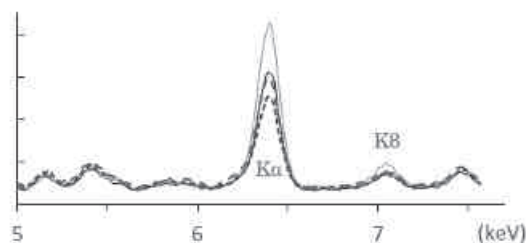


図14 5%o.w.f.硫酸鉄(Ⅱ)媒染の各種繊維のXRFスペクトル(絹:黒実線、毛:橙実線、綿:青破線、ナイロン:緑点線)

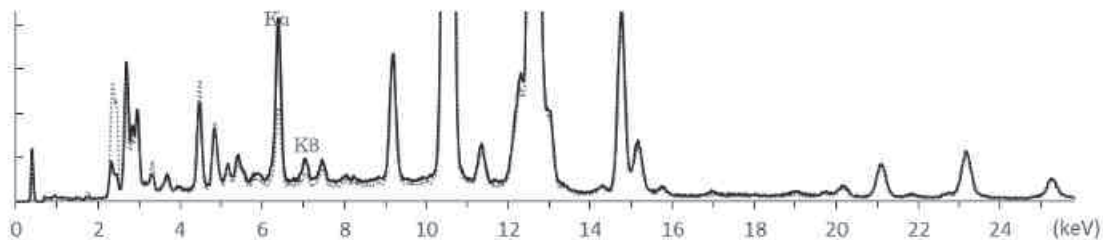


図15 5%o.w.f.塩化鉄(Ⅲ)媒染絹(黒線)と無媒染絹(赤点線)のXRFスペクトル

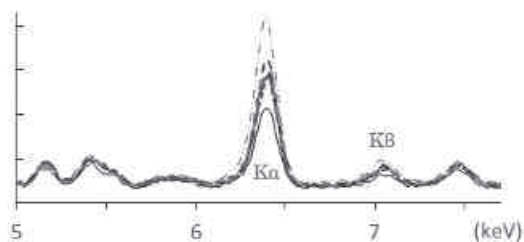


図16 塩化鉄(Ⅲ)媒染濃度ごとの絹のXRFスペクトル(5%：赤長二点鎖線、2%：橙長鎖線、1%：茶長破線、0.5%：緑一点破線、0.2%：青破線、0.1%：紫点線、無媒染：黒実線)

とナイロンは1.2倍の増加にとどまったが、無媒染のピークが大きいこともあり、測定誤差と区別することは容易ではない。測定箇所を変えた繰り返し測定による判断が必要となる。一般的に絹の黒染は濃色を得るために染料濃度を上げ、染色回数も増やすため、媒染金属にさらされる頻度が高くなる。今回の実験よりも多くの金属吸着が想定されるため、絹でも容易に検出できる可能性が考えられ、今後の検討を要する。

3.4.2.2 塩化鉄(Ⅲ) $FeCl_3$

塩化鉄(Ⅲ)は3価の鉄イオン(Fe^{3+})の鉄塩である。潮解性を有する硬い褐色固体で、硫酸鉄(Ⅱ)よりも扱いづらい。 Fe^{3+} の鉄塩は他に硫酸鉄(Ⅲ)($Fe_2(SO_4)_3$)がある。硫酸鉄(Ⅱ)を硫酸と硝酸によって酸化させて得るため、近代には俗に硝酸鉄とも呼ばれ、絹の媒染に最適だとされていた。その硝酸鉄は実際には複数の物質を指しているようである⁷⁾。図15に塩化鉄(Ⅲ)の5%o.w.f.で媒染した絹のXRFスペクトルを示した。

硫酸鉄(Ⅱ)と同様の結果が得られた。鉄の6.40keVの $K\alpha$ 、7.06keVの $K\beta$ が検出され、無媒染よりもピーク強度が高かった。絹の媒染濃度を6段階に変えた場合のXRFスペクトルを図16に、 $K\alpha$ および $K\beta$ におけるピーク強度と媒染濃度の関係を図17に示した。

絹の色は酸化鉄と思われる黄褐色の色みで高濃度ほど色みは濃くなった。染色直後からの色の変化は小さかった。XRF計測時の色は、硫

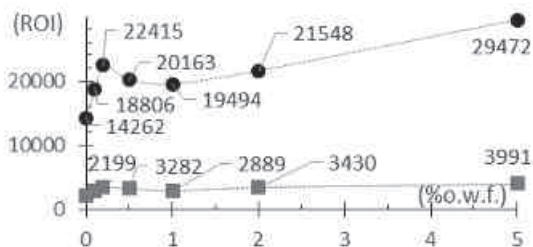


図17 図20の6.183~6.537keV(丸点黒線)と6.914~7.177keV(四角点赤線)におけるピーク強度と媒染濃度の関係

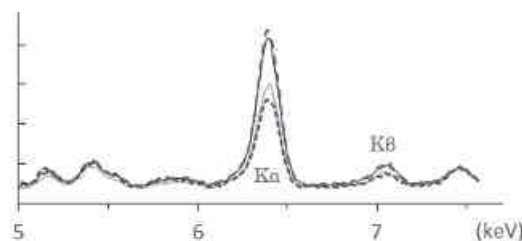


図18 5%o.w.f.塩化鉄(Ⅲ)媒染の各種繊維のXRFスペクトル(絹：黒実線、毛：橙実線、綿：青破線、ナイロン：緑点線)

酸鉄(Ⅱ)よりも黄みが強かった。無媒染と比較するといずれもピーク強度は高かったが、媒染濃度との関係はばらつきが大きかった。繊維の違いによるXRFスペクトルを図18に示した。

毛は硫酸鉄では暗く濃い色になったが、塩化鉄では黄みの強い色になった。高濃度になると黄みが増すが、濃度による違いは大きくない。ナイロンの色の変化は少なかったが、濃暗色部分の色むらが目立つ。酸化物が生成している可能性がある。綿は5%で硫酸鉄の結果に近い緑みのカーキの色であったが、低い濃度では色が薄く、絹に近い黄みの色になった。K α のピーク強度は無媒染と比較し、絹が2倍、綿が1.7倍となり、明確な検出が可能であった。一方で、毛は硫酸鉄(Ⅱ)とは異なり1.3倍、ナイロンは1.2倍しかなく、慎重な検出を要する。

3.5 アルミニウム (Al) 媒染

3.5.1 繊維とアルミニウムの関わり

人類が金属アルミニウムを利用し始めたのは1880年代のことである。アルミニウムは地球上に最も多く存在する金属元素であるが、18世紀までは金属であることさえ知られていなかった。しかし、アルミニウム元素の正しい知識はなくても、古くから人類はアルミニウムの恩恵を被ってきた。例えばルビーやサファイアなどのコランダムは酸化アルミニウムを主成分とする。紀元前2000年のメソポタミア文明でも茜染めにallaharumという名称の明礬が使われていた。明礬には様々な複塩があるが、代表的なものが硫酸カリウムアルミニウムであり、アルミニウム媒染が行われたのである。明礬は染色以外に、皮なめしや薬、食品加工にも使われた。

明礬は古くは明礬石などの鉱石として産出したものが使われた。北アフリカ、地中海沿岸、インド、中国などで多く産出した。近世になると人の手による製造が始まり、日本でも江戸期には豊後など九州を中心に温泉を利用した和明礬作りが行われた²¹⁾。明礬を染色に使えば、効率的なアルミニウム媒染を行うことができるが、

平安時代に編纂された延喜式には記述がない。日本で明礬が染色に使われ始めた時期は諸外国と比較し遅いのである。平安時代にはアルミニウム媒染に相当するものとして、椿や稲藁などの草木を燃やした灰が使われた。灰を水にといた上澄みは灰汁とよばれ、炭酸カリウムなどが溶けてアルカリ性であることから洗浄剤などに使われた他、植物に含まれていたアルミニウムやマグネシウム、鉄などの金属が溶けて媒染剤ともなる。含まれる鉄は微量で、もっぱらアルミニウムによる媒染効果が大きい²²⁾。そのアルミニウム濃度も決して高いものではない。灰汁は近代以降、現代でも使われることがあり、灰汁使用時のXRF元素分析ではAl、Fe以外にMg、Mn、Si、Ca、Kなどが検出される可能性がある。

アルミニウムは天然染料染色における最も重要な媒染金属であり、古代から現代に至るまで多用されている。大正期の文献⁷⁾中のアルミニウム媒染の記述を以下に要約した。「アルミニウム媒染として、カオリンやボーキサイトから作られる硫酸アルミニウムがある。市販の硫酸アルミニウムは遊離酸を含むため植物繊維の損傷の恐れがある。不純物として鉄も含まれ、色が鈍くなる。毛のアルミニウム媒染には使えるが、綿と絹に使うことは稀である。よって硫酸アルミニウムは別のアルミニウム塩に化学変化させて用いることが多い。硫酸アルミニウムに硫酸カリウムを加えると明礬になる。明礬に炭酸ナトリウムを加えた塩基性明礬は優れた媒染剤となる。塩化アルミニウムは加熱によって塩酸を発生するため媒染剤として使われることは稀であり、硝酸アルミニウムは綿のアリザリン赤および橙の捺染にのみ使われる。チオシアン酸アルミニウムは捺染機の金属を侵さないため、アリザリン赤および橙の捺染で鮮明色が得られる。酢酸アルミニウムは液状であり、純粋なものは得られていないが、熱しても酢酸を発生するのみで繊維への害がないため捺染に使われる。硫酢酸アルミニウム溶液も市販され綿の染色に使われる。硝酸酢酸アルミニウムもアリザ

リン赤および橙の捺染に有効であり、絹の天然染料染色でも好結果が得られる。」つまり、大正期における最も主要なアルミニウム媒染剤は明礬で、天然の明礬石や和明礬ではなく、硫酸アルミニウムから合成されていた。

繊維から媒染剤以外の用途のアルミニウムが検出される事例として、次のことが挙げられる。まずは土壌成分の付着である。土壌にはアルミニウム化合物が含まれている。アジサイの花の青色は土壌中のアルミニウムイオンの作用であり、酸性雨で植物が弱る主な要因は土壌中のアルミニウムがイオン化して植物に害を及ぼすためである。他に、灰汁で洗濯した場合にもアルミニウムが付着する可能性がある。

3.5.2 繊維内のアルミニウムの蛍光X線検出

3.5.2.1 酢酸アルミニウム $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

酢酸アルミニウムの塩基性塩 ($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$ など) は水に難溶であるが、ここで用いた正塩は水に易溶である。室温安定な白色

粉末で、水溶液は無色透明だが次第に加水分解し白濁する。取扱い容易で、安全性も高く、現代のアルミニウム媒染では明礬と並んでよく使われる。5% o.w.f. で媒染した絹のXRFスペクトルを図19に示した。

Alの1.49keVの $K\alpha$ が検出されたが、50cps (cpsはピークの山の高さを示す) という小さなピークであった。一般的にハンドヘルド型装置によるXRF測定では、アルミニウムは特性X線のエネルギーが低いいため検出は容易ではない。今回の結果より、無媒染の繊維の1.5keV近辺にピークはなく、繊維中のアルミニウム検出は可能であった。なお、Br (臭素) のL線も1.5keV近辺である。Brを含む事例として、臭化メチルなど臭素系薬剤での燻蒸歴が挙げられる。BrはK線も検出されるため、Brの検出は可能であるが、Alの検出は不可能となる。

絹の媒染濃度を6段階に変えた場合のXRFスペクトルを図20に、 $K\alpha$ におけるピーク強度と媒染濃度の関係を図21に示した。

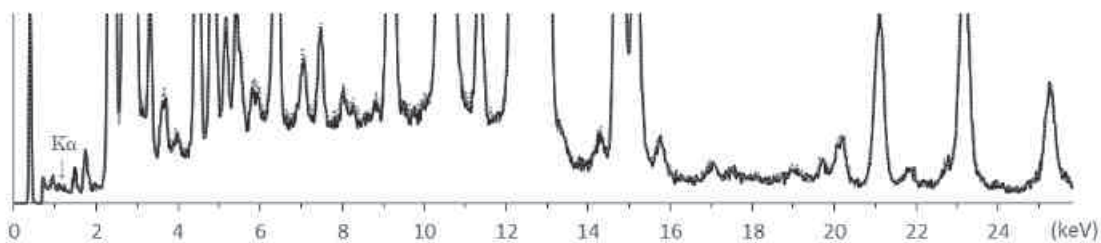


図19 5% o.w.f. 酢酸アルミニウム媒染絹 (黒線) と無媒染絹 (赤点線) のXRFスペクトル

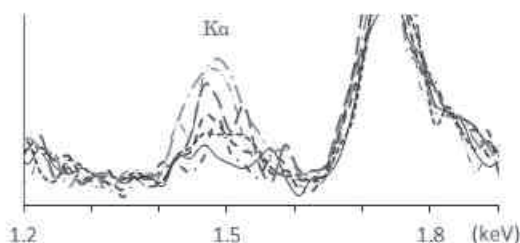


図20 酢酸アルミニウム媒染濃度ごとの絹のXRFスペクトル (5% : 赤長二点鎖線、2% : 橙長鎖線、1% : 茶長破線、0.5% : 緑一点破線、0.2% : 青破線、0.1% : 紫点線、無媒染 : 黒実線)

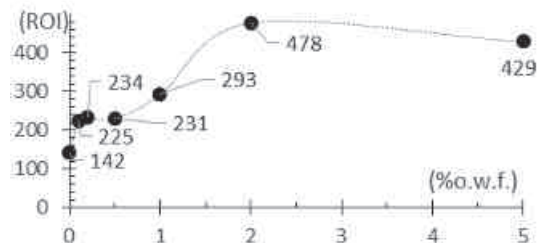


図21 図20の1.431~1.553keVにおけるピーク強度と媒染濃度の関係

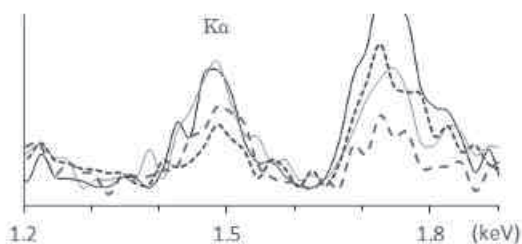


図22 5%o.w.f.酢酸アルミニウム媒染の各種繊維のXRFスペクトル（絹：黒実線、毛：橙実線、綿：青破線、ナイロン：緑点線）

絹は薄く鮮やかな赤色に染まった。濃度による違いは少なかった。XRF計測時の色は染色直後から多少薄くなったが、大きな変退色は生じていない。図20のスペクトルの線形は微小領域を拡大しているためノイズが目立つが、今回の30秒の測定時間を長くすればノイズは軽減する。低濃度のものでも検出は可能であったが、2%o.w.f.以上ではピーク強度が高かった。繊維の違いによるXRFスペクトルを図22に示した。

毛、ナイロンとも無媒染と近い色相で、幾らか鮮やかさを増していた。綿は極めて薄い赤色であるが5%o.w.f.のものはほぼ退色している。ピーク強度を無媒染の繊維と比較すると絹で3倍、毛で2.5倍、綿で2倍、ナイロンで1.5倍となった。無媒染からの増加の割合は大きい。ピーク強度が小さいため、綿やナイロンでは計測時間を長くすることも含めて慎重な判断が必要となる。

3.6 銅 (Cu) 媒染

3.6.1 繊維と銅の関わり

人類と銅の関わりは長い。一般的には銅は鉄よりも歴史が古いと考えられており、紀元前数千年の遺跡より銅器や青銅器（銅と錫の合金）が発見されている。一方で日本には紀元前4世紀頃に鉄と銅がほぼ同時に大陸よりもたらされた²³⁾。奈良時代に作られた大仏や貨幣にも銅が使われている。

銅は鉱石や金属単体（自然銅）として世界

各地で産出する。日本も各地に銅鉱山がある。江戸期には世界最大の銅生産国になり、長崎から大量に輸出された。近世日本においても銅は重要かつ身近な存在だったのである。日本の銅鉱山は20世紀末にすべて閉山し、現在はチリやペルー、中国などが主な生産国である。

金属銅を酢酸に浸漬して青色の酢酸銅水溶液が得られる。その銅イオン水溶液は近代以前も使われていた。1851年に著された「民家日用廣益秘事大全」には馬などの毛を銅イオン（緑青を酢に浸したもの）で染める方法の記述がある。1837～47年に著された宇田川榕菴による化学書「舎密開宗」にも銅を酢に浸し緑色の水溶液から酢酸銅が得られることの記述がある。

ただ、近代以前の日本の染色において銅媒染が使われることは少なかったようである。日本の江戸期の染色文献で銅媒染の記述は確認できない。明治初期の海外文献の邦訳資料には丹礬（硫酸銅）は墮胎に使い、毒性が大変強く、小児が口から摂取すれば死に至るとの記述がみられる²⁴⁾。日本の染色には信仰的なものがあったことが指摘されているが²⁵⁾、毒性が強いと考えられているものを染色に使うことを忌避した可能性が考えられる。近世欧州でも染色には多くは使われなかったようである。近世フランスの染色文献には、酢酸銅よりも硫酸銅が一般的であること、染色に多く使われないが積極的に活用すれば多様な色が得られること、藍染に酸化銅を添加し効率的な染色が行えること、硫酸銅から綿の繊維内部に色素を生成させて染色できること、茜のレーキの生成に使えること、ケルメスやアナトー、ブラジルウッドなどの銅媒染の手法と得られる色の紹介などが書かれている²⁶⁾。

銅塩は法律で劇物の指定を受けているため、購入や管理、使用に際しては細心の注意を払う必要がある。特に河川や下水への混入は微生物を死滅させるなど影響が大きく、水質汚濁防止法における排出許容濃度は3ppmである。一方で、人体への毒性は鉄と大差ない程度のもので、海外では催吐剤に使われる場合もある。銅は2

～3 mg/日の摂取が望まれる必須栄養素であり、WHOは銅の摂取不足による銅欠乏性貧血の健康障害を問題視している。しかし、かつて金属銅から酸化生成する緑青は毒性が強いと誤信され、1959年の厚生省告示370号「食品、添加物の規格基準」でも「器具は、銅若しくは鉛又はこれらの合金が削り取られるおそれのある構造であってはならない」とされた。この告示を改める発信はされておらず、近代に存在した銅に対する誤解が未だ残っている。

酢酸銅水溶液に絹や毛を浸漬すると、銅イオンが容易に吸着して青色を呈する。銅を吸着させた絹や毛をアルカリ性になると、ビウレット反応が生じ赤紫色に発色する。これら繊維に吸着した銅もpH3以下の酸性中では容易に脱落し、退色する。硫酸銅水溶液はpHが低く、銅の溶解性が高いため、絹や毛に対する吸着量は酢酸銅の方が多くなる²⁷⁾。

現代では銅も天然染料染色の媒染にしばしば使われる。その頻度は種々染色文献の記述の頻度や記載順から判断すると、アルミニウムや鉄よりは低く、スズやクロムよりは高い程度であると考えられる。染色家の山崎青樹は銅媒染を使った葉緑素染色を紹介し、沖縄のサトウキビの葉や穂を用いたウージ染めは銅媒染で緑色を染める。しかし、近代は様相が異なる。大正期の文献で金属塩の媒染剤として紹介されている薬品の項目数は記載順にアルミニウム9項目、クロム8項目、鉄4項目、スズ4項目、鉛2項目、マンガンとニッケルがそれぞれ1項目で、銅の記載はない⁷⁾。明治後期の文献で硫酸銅は「媒染剤として使用すること少しといえども、

主に染色では酸化剤として用いられ²⁸⁾とある。銅媒染は一般的ではなかったのである。銅の毒性に対する誤信が影響している可能性があるが、同様に鉛も既に毒性が知られていた。明治初期の法医学書²⁴⁾には、白鉛（炭酸鉛）は慢性中毒を起こすが、鉛糖（酢酸鉛）は激甚中毒の作用を起こすものではない、とあり、銅は鉛よりも毒性が強いと認識されていたことが考えられる。現在は鉛の毒性の認識は広く知られ、染色で鉛媒染が行われることも皆無である。

一方で、近代でも直接染料などの合成染料の堅牢度向上のために、銅イオンによる処理が行われることがあった。含金属染料（金属錯塩染料）は大半がクロムイオンを含むが、銅イオンを含むものもある。染色以外の用途で使われた銅が検出される事例は、銅を含む硬貨やファスナー等金属製品からの付着がある。また、抗菌剤や導電性付与の効果を狙って繊維製品に使われる場合がある。

3.6.2 繊維内の銅の蛍光X線検出

3.6.2.1 酢酸銅(II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

酢酸銅(II)は金属銅を酢酸に浸漬すると生成する。水和物や水溶液はテトラアクア銅イオンによる青色を呈する。水溶液は弱酸性で、室温安定である。5% o.w.f.で媒染した絹のXRFスペクトルを図23に示した。

8.05keVにCuの $K\alpha$ 、また8.90keVにCuの $K\beta$ のピークが検出された。大きく明確なピークであり、存在の有無を容易に判断することができる。絹の媒染濃度を6段階に変えた場合のXRFスペクトルを図24に、 $K\alpha$ および $K\beta$ における

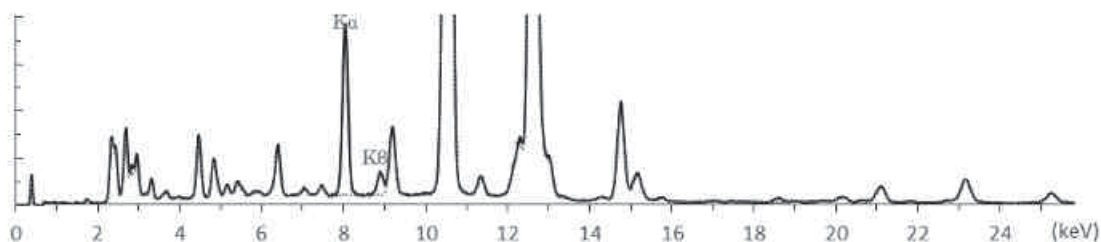


図23 5% o.w.f.酢酸銅媒染絹（黒線）と無媒染絹（赤点線）のXRFスペクトル

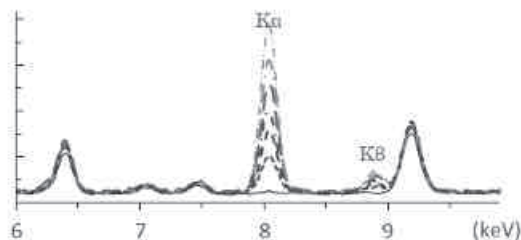


図24 酢酸銅媒染濃度ごとの絹のXRFスペクトル（5%：赤長二点鎖線、2%：橙長鎖線、1%：茶長破線、0.5%：緑一点破線、0.2%：青破線、0.1%：紫点線、無媒染：黒実線）

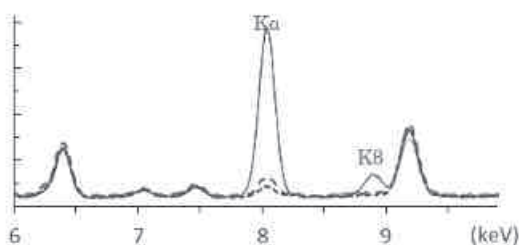


図26 5%o.w.f.酢酸銅媒染の各種繊維のXRFスペクトル（絹：黒実線、毛：橙実線、綿：青破線、ナイロン：緑点線）

ピーク強度と媒染濃度の関係を図25に示した。

絹の色は最も薄い0.1%が黄褐色、それ以上の濃度では青緑色となり、濃度が上がると濃くなった。青緑色はテトラアシア銅イオンの色である。XRFスペクトルでは媒染濃度が高くなるほどピーク強度は高かった。いわゆるラングミュア型の吸着を示す結果が得られたが、前述の通り、色素との配位結合以外に、繊維に銅の錯イオンがイオン吸着していることが考えられる。繊維の違いによるXRFスペクトルを図26に示した。

毛、ナイロンとも無媒染と比較して紫みの色となった。毛は濃度が高いほど濃い色であった。いずれも染色直後からの変退色は大きくなかった。綿は薄灰色であった。図26で絹と毛のCuのK α 、K β のピークは重なっている。そしていずれも無媒染の50倍弱のピーク強度があり、極めて明確であった。一方で、綿とナイ

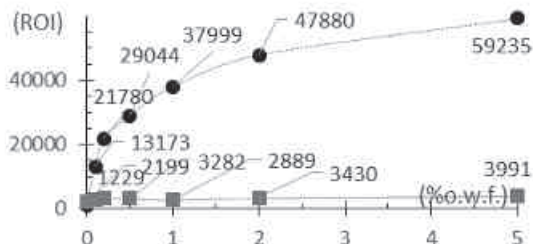


図25 図28の7.886~8.209keV（丸点黒線）と8.787~8.998keV（四角点赤線）におけるピーク強度と媒染濃度の関係

ロンのK α のピークは小さいが存在した。無媒染と比較し、綿は6倍、ナイロンは3倍であるので慎重な確認によって検出は可能である。銅イオン水溶液に綿やナイロンを常温で浸漬しても吸着しにくい²⁷⁾。それに加え、綿は色素吸着も少なく、銅の吸着量が少なくなったものと考えられる。

3.7 クロム (Cr) 媒染

3.7.1 繊維とクロムの関わり

人類がクロムを利用し始めたのは18世紀のことである。18世紀半ばに有色クロム鉱石が発見され、1797年にフランスの化学者ヴォークランによって金属クロムが初めて単離された。19世紀にはクロムによる様々な色の顔料が使われた。天然のクロム鉱石に由来するもの以外に、クロムオレンジやクロムイエローなどの合成顔料も作られた。顔料以外に、皮革の鞣し剤としても使われた。金属クロムは脆いため現在までほとんど利用されなかったが、鉄との合金が研究されステンレスが作られた。ステンレスには10.5%以上のクロムが含まれている。

クロムは銅や鉄、錫、アルミニウムよりも人類が利用し始めた時期が新しいため、染色の媒染剤としての歴史も浅い。イギリスの19世紀前半の染色文献にはクロムは登場しない。1853年の資料¹⁰⁾にはクロムに関する多くの記述があるが、クロムイエロー等顔料のことであり媒染剤としての用法はない。1870年代の文

献には合成染料と各種金属の組み合わせによる発色でクロム媒染に相当する記述がある²⁹⁾。

クロムイオンは主に3価の Cr^{3+} と6価の Cr^{6+} がある。3価クロムの毒性は非常に弱い、6価クロムは現代の染色に使われる媒染金属の中でも最も毒性が強いものである。6価クロムは生態系への影響も大きく、水質汚濁防止法でも排出許容濃度は0.5ppmであり、厳しく規制されている。3価クロムと6価クロムでは染色に与える効果も異なり、近代以降のログウッドによる三度黒染色や、酸性媒染染料(クロム染料)では6価クロムが用いられる。6価クロムの塩として最も一般的なものは二クロム酸カリウム($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)であり、酸化力が非常に強いので高校化学では典型的な酸化剤として頻出の物質である。天然皮革の鞣しで現在最も一般的であるクロム鞣しでは酢酸クロムなどの3価の塩が使われる。

クロム塩は天然染料から合成染料に変わっていく時代に使われるようになった。日本では江戸期には使われておらず、文献にも記述はない。大正期の文献にも「媒染剤としてはアリザリンの発見以来多く応用せらるるに至りし物なるも殊に重クロム酸カリは最も古くカテキュー褐染色及び鉍物染色、クロム黄等に使用せられしも種々のクロム化合物が媒染剤として使用せらるるは比較的近年の事なりとす。(中略)クロム媒染は羊毛染色に最も広く応用せられ一般に堅牢の染色物を得、その色相はアルミナ媒染と異なりて鮮明に非ずしてやや暗色を帯ぶるものなり」³⁰⁾とある。欧州でも前述の通り、19世紀になってから染色への活用が研究された。

染色に用いるクロム塩は以下のものがある。6価クロムでは二クロム酸カリウムが代表的である。赤橙色の粉末で、水溶液はpHによって赤橙色から黄色に変化する。3価クロムでは酢酸クロムが代表的である。大正期の文献には綿布や羊毛捺染に用いるとある⁷⁾。3価クロムのクロムミョウバン($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$)は当初、茜色素のアリザリンの合成時に使用された6価クロム塩の副産物を活用したもので、アルミニウムの明礬とは異なり、天然物としては得られない。酢酸クロムより使いにくいとされ、染色や皮なめしに使われることも少ない⁷⁾。現代の文献におけるクロム媒染の記述では、毛はジスルフィド結合に起因する還元力を持つため6価クロムが3価クロムに還元され色素の錯体形成が生じるが、還元作用を持たない絹は、6価クロムで繊維が酸化損傷されるので3価クロムが適するとされている³¹⁾。

現代において、合成染料をクロム媒染するクロム染料は毛の染色に多く使われる。クロムと染料の錯体は他の金属の錯体よりも堅牢であるとされているからである³¹⁾。一方で工芸や趣味、教育での6価クロムの使用は、毒性の強さや廃液の扱いを考えると現実的ではない。しかし近代以降の染色では少なからず使われている。XRF元素分析でクロムは3価と6価は区別なく検出される。また、色素の錯体は6価クロムでは形成されないとされる³¹⁾。しかし、3.3のスズのように染色物からの検出では異なる結果となる可能性がある。今回は3価クロムのみ検討したが、今後は6価クロムについても検討したい。

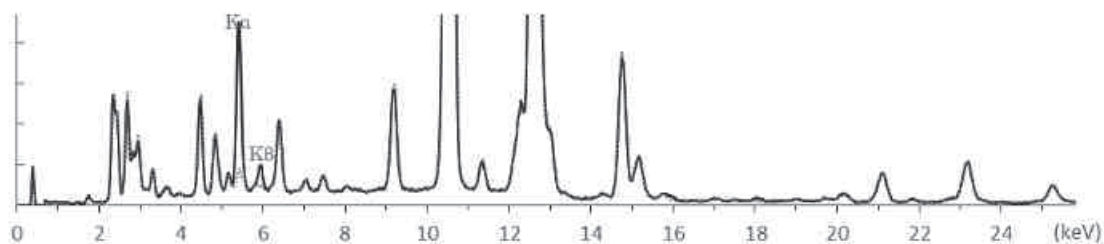


図27 5%o.w.f.酢酸クロム媒染絹(黒線)と無媒染絹(赤点線)のXRFスペクトル

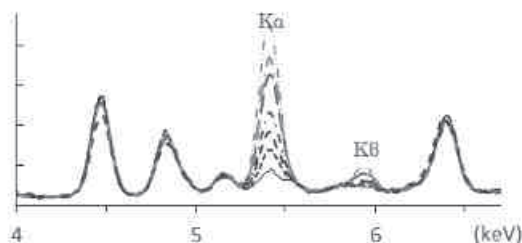


図28 酢酸クロム媒染濃度ごとの絹のXRFスペクトル（5%：赤長二点鎖線、2%：橙長鎖線、1%：茶長破線、0.5%：緑一点破線、0.2%：青破線、0.1%：紫点線、無媒染：黒実線）

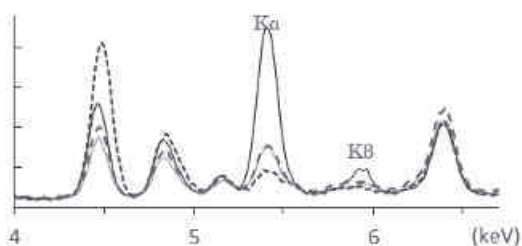


図30 5%o.w.f.酢酸クロム媒染の各種繊維のXRFスペクトル（絹：黒実線、毛：橙実線、綿：青破線、ナイロン：緑点線）

3.7.2 繊維内のクロムの蛍光X線検出

3.7.2.1 酢酸クロム(III) $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

酢酸クロム(III)は水に易溶で、暗緑色の水溶液となる。青色の銅イオン水溶液に絹や毛を浸漬した場合は吸着が目視で確認でき、繊維は青緑色に着色するが、暗緑色のクロムイオン水溶液に同様に浸漬した場合、付着した有色物質は水でのすすぎで大半が流れ落ち、繊維の着色は軽微である²⁷⁾。5%o.w.f.で媒染した絹のXRFスペクトルを図27に示した。

Cr の5.41keVの $\text{K}\alpha$ 、5.95keVの $\text{K}\beta$ が検出された。銅と同様に明確なピークが検出された。 $\text{K}\alpha$ のピークの位置には無媒染にも小さなピークが存在するが、これは背景の鉛ガラス由来のものである。絹の媒染濃度を6段階に変えた場合のXRFスペクトルを図28に、 $\text{K}\alpha$ および $\text{K}\beta$ におけるピーク強度と媒染濃度の関係を図29に示した。

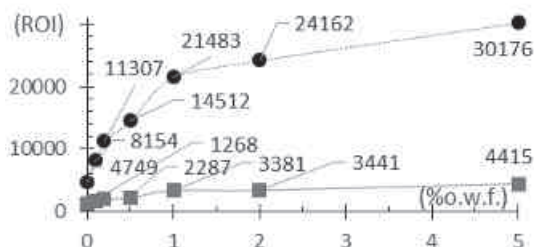


図29 図32の5.274~5.563keV（丸点黒線）と5.831~6.030keV（四角点赤線）におけるピーク強度と媒染濃度の関係

絹は0.1%で薄い灰黄色、いわゆるベージュ色で、0.5%で赤みのベージュ、さらに高濃度では薄い灰色になった。染色直後とXRF計測時の色の違いは小さかった。XRFスペクトルでは銅と同様の吸着が確認できた。クロムイオンも銅イオン同様に絹に対し容易に吸着することが知られており³¹⁾、その通りの結果となった。繊維の違いによるXRFスペクトルを図30に示した。

毛は高濃度ほど紫みを帯びた色で、銅媒染に近い色みである。ナイロンもいくらか紫みを帯びた。絹はほぼ無色である。 $\text{K}\alpha$ のピーク強度は無媒染と比較して、絹が7倍、毛が2.2倍、綿が1.8倍、ナイロンは1.1倍であった。絹が最も明確なピークとなったが、毛や綿は背景の鉛ガラス由来のピークとの区別を慎重に行う必要がある、ナイロンはほぼ検出不可能であった。

3.8 各金属のXRF検出の総括

今回のXRF元素分析の結果を表1にまとめた。絹はいずれの金属も検出可能であった。近世から近代にかけて制作された染織物のうち現存する多くが絹のものであり、それらの非破壊手法による媒染剤の元素分析が可能であることが示された。毛は、日本では江戸期まで国産の羊毛が存在しなかったため一般的ではなかったが、欧州の染織物では多く使われた。絹は江戸期以降庶民の日常着として普及し、近代以降は機械紡績も始まって多く使われた。これら毛や

表1 金属イオン媒染剤のXRFの検出結果

(◎：0.2%o.w.f.も可、○：1%o.w.f.以上は可、△：慎重な観察を要する、×：今回の方法では難しい)

		絹	毛	綿	ナイロン
Sn	SnCl ₂	◎	◎	◎	○
	SnCl ₄	◎	△	◎	△
Fe	FeSO ₄	○	○	△	×
	FeCl ₃	○	△	○	△
Al	Al(CH ₃ COO) ₃	○	○	△	△
Cu	Cu(CH ₃ COO) ₂	◎	◎	△	△
Cr	Cr(CH ₃ COO) ₃	◎	△	△	×

綿も金属の種類によっては慎重な検討を要するが概ね分析が可能であった。ナイロンは20世紀半ばに登場した合成繊維で、昭和初期以前には存在しない。今回は主に比較の意味合いで実験に使用したが、ナイロンのような結晶化度の高い繊維は金属イオンの吸着挙動が異なる可能性が示唆された。

近代に存在したが今回の実験に使用していない繊維では、麻などの植物繊維は綿に準じて考えることができる。また、化学繊維のレーヨンは19世紀末に発明され、日本でも20世紀初頭より人絹やスフとして使われた。その国内需要は1918年が80t、1923年が819t、1927年が5353tと、大正期後半から急増している³²⁾。これらレーヨンは再生セルロース繊維であるため、綿と同様の化学的性質を持つ。ただし、銅アンモニアレーヨン（キュプラ）は未染色の繊維からも銅が検出される可能性があり、ビスコースレーヨンは硫黄が検出される可能性がある。疎水性化学繊維のアセテートは世界では1925年以降急速に普及し始めた。日本でも酢酸繊維素などと呼ばれ、人絹の一種として知られていたが、染色性や価格など様々な欠点があるとして、日本の戦前の染織物に使われることは少なかった³²⁾。アセテートの多くは分散染料で染められているため、含有金属の元素分析の必要性は低いであろう。

4. 結語

貴重な染織品を非破壊手法で化学分析することで、染織品の適切な保管や修復に貢献することができる。ハンドヘルド型蛍光X線元素分析は短時間で正確な元素分析を行うことができ、絵画や陶磁器などには活用されているが、国内で染織品に使われることは少なかった。筆者はハンドヘルド型蛍光X線分析計を使った非破壊手法で、染織品に含まれる媒染金属の検出を試みた。その結果、一般的な媒染時の金属量よりも少ない、微量濃度で染めた染色試料からも金属の検出に成功した。絹はスズ、鉄、銅、アルミニウム、クロムのいずれも検出が可能であり、毛や綿も金属の種類によっては慎重な分析を要することがわかったが検出は可能であった。

繊維内の媒染金属が非破壊分析で検出可能であることが見出されたことは大変意義深いことである。今後、武庫川女子大学附属総合ミュージアムが所蔵する近代染織品のうち、天然染料で染められた可能性があるものに対し、蛍光X線元素分析を実施する。

謝辞

試料の染色を卒業研究で行った武庫川女子大学生生活環境学部生活環境学科2015年3月卒業の坊農香帆さんに感謝申し上げます。

本研究はJSPS科研費 JP19H01362の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) 古濱裕樹「武庫川女子大学附属総合ミュージアム所蔵着物試料の色彩分析 第1報－天然染料で染まる色および現代衣料用テキスタイルとの比較から見出した色彩的特徴－」武庫川女子大学附属総合ミュージアム紀要・年報、1、pp.17-27 (2021)
- 2) 古濱裕樹「染織物の色彩計測による染料の天然合成判別ツールの開発と活用－秋季展「近現代のきものと暮らし」展示染織物の色彩分析－」武庫川女子大学資料館紀要、12、pp.15-26 (2018)

- 3) 古濱裕樹「日本における天然染料」繊維製品消費科学、54、pp.34-39 (2013)
- 4) 古濱裕樹「天然染料染色物の可視反射スペクトルと微分スペクトル」繊維学会予稿集、68(2)、p.124 (2013)
- 5) M. W. Ballard、L. Mina、M. Hacke 2、R. J. Speakman「Portable and Micro-XRF: Non-Destructive Approaches to Screen Textiles and Identify Mordants」DHA30 (2011)
- 6) 古濱裕樹「天然染料の利用に関する研究－真に環境に優しい天然染料染色を目指して－」第41回被服整理学夏季セミナー講演要旨集(日本家政学会)、pp.41-47 (2011)
- 7) 西田博太郎、上田嘉助『染色工業用薬品』博文館(1919)
- 8) 吉岡常雄『天然染料の研究 理論と実際染色法』光村推古書院(1974)
- 9) 上垣良信、佐藤哲也「バナジウムを利用したウールの緑色染色」繊維製品消費科学、56、pp.463-468 (2015)
- 10) James Napier、F.C.S.『A manual of the art of dyeing.』Richard Griffin & Company、London (1853)
- 11) 成瀬正和「わが国上代の工芸材料としての錫」正倉院年報、11、pp.23-34 (1989)
- 12) Amy Butler Greenfield(著)、佐藤桂(訳)『完璧な赤「欲望の色」をめぐる帝国と密偵と大航海の物語』早川書房(2006) pp.179-185
- 13) 斎藤実堯『西洋染色法』東京府勸業課(1878)
- 14) 竹内久兵衛『繪具染草薬品略説』盛養堂(1882)
- 15) 中村喜一郎『実地染色法 内外折衷』競錦堂(1883)
- 16) 平賀義美『染色術摘要』澤屋(1886)
- 17) 山岡次郎『初学染色法』十一堂(1888)
- 18) 皆川基『絹の科学』関西衣生活研究会(1981)
- 19) 柳悦州、安田克也、平林潔「タンニン酸－鉄媒染による絹の劣化」日本シルク学会誌、3、pp.30-33 (1994)
- 20) 木村光雄『伝統工芸染色技法の解説』色染社(1990)
- 21) 恒松栖「豊後の人々が薩摩明礬をつくる(一)」別府史談、23、pp.1-11 (2010)
- 22) 新井清、大岩さつき、井村三郎「古代染色の化学的研究 第1報 古代紫染について(予報)」奈良大学紀要、1、pp.1-12 (1972)
- 23) 田口勇「鉄と銅の歴史と化学」化学と教育、40、pp.10-13 (1992)
- 24) 泰魯児(著)、佐藤精一郎(訳)『医家断訟学』司法省(1880)
- 25) 前田雨城『日本古代の色彩と染』河出書房新社(1977)
- 26) Claude Louis、B.Berthollet(著) Andrew Ure、M. D. F. R.S.(英訳)『Elements of the art of dyeing and bleaching』Thomas Tegg、London (1841)
- 27) 古濱裕樹「ビウレット反応によるタンパク質系繊維の着色」生活科学論叢、42、pp.37-42 (2011)
- 28) 山内修一『実用染色術』修文館(1908) p.23
- 29) John Lightfoot『The chemical history and progress of aniline black』Lower House、Burnley (1871)
- 30) 西田博太郎、上田嘉助『染色工業用薬品』博文館(1919) p.95
- 31) 北条舒正、白井汪芳、金子正夫(編)『生体と金属イオン』学会出版センター(1991)、pp.281-292
- 32) 西田博太郎『人絹の話』帝國教育會出版部(1929)