

イラク古代皮革に関する考察（その2）

皮革科学的考察

イラク古代皮革研究会

伊藤和彦* 中川成男**

安田研爾*** 奥村 章***

I 原料皮の動物の種類

アル・タール遺跡から発掘された皮革片は、原料皮として何なる動物の皮が使われたのであろうか。皮革科学的には、そのなめしに用いられた鞣剤の種類と共に、最も興味のある問題である。

動物皮は種類と年齢によって、皮の表面である銀面のパターンが、毛穴の形状とその配列によって異なるばかりでなく、皮の断面から見た組織構造もかなり異なっている。動物皮の実質をなす真皮は、表皮から毛根部までの、脂腺、汗腺、及び血管などを含み、繊細なコラーゲン線維を主体とした乳頭層と、毛根部から下の肉面までを占める明らかに太いコラーゲン線維束の網状層とからなる。

何時の時代でも、皮革はその原料となる動物の種類による特長を最大限に活かすように、用途が決められる。

現在では、重厚で皮線維の充実した成牛皮は、特に強度が要求される靴の底革及び甲革に適し、繊細柔軟で銀面が美しい小牛皮は、靴用甲革及び衣料革として特に優れ、毛用種の羊皮は、毛根部の乳頭層に脂腺、汗腺が特に発達しているために、強度は劣るが軽くスポンジーで保温性があり、衣料革に重用される。また、山羊及びヘアシープ（肉用羊）は小牛皮と羊皮の中間的な構造をしているので、靴甲革、衣料及び袋物などの原料として優れ、その用途は幅広い。

イラクを含む中近東地帯は、古くから遊牧民によって、馬、牛、山羊、羊及びラクダが飼育され、これらの家畜の皮が革の原料として用いられ、それぞれ用途に適した皮が鞣され染色されて、革衣料、靴を始め様々な生活用具に使われた事だろう。

発掘された皮革片から動物の種類を推定するために、革の銀面パターンの面からと、革の組織学的な面から検討を行った。

生皮及び革からその動物の種類を判定する方法には、次の4種類がある。1) 乳頭層と網状層の厚さの比から区別する方法〔Reed, 1972: pp. 31-38〕 2) 毛、毛包、毛根、脂腺及び汗腺の位置から区別する方法〔Reed, 1972: pp. 31-38〕 3) 銀面パターンを既知の動物の銀面パターンと比較する方法〔Reed, 1972: p. 25, pp. 282-289; 澤山智, 1952: p. 37; Thorstensen, 1969: pp. 21-29〕及び 4) 銀面に対して水平及び垂直の組織切片を作り、既知の動物切片と比較して区別する方法〔Roddy, 1956: pp. 16-17; Reed, 1972: pp. 289-303〕などがある。

上記の乳頭層と網状層の厚さの比から区別する方法は、各動物に固有の生皮構造から区別しようとする方法である。乳頭層と網状層の厚さの比は1:1から1:6まで、動物の種類と動物の生育の度合により変化し〔Reed,

* 元神戸大学教授 ** 神戸大学農学部 *** 大阪府立工業技術研究所

1972: p. 32, pp. 289-303], これにより動物の種類と成長度の大まかな判別が可能である。しかし、この方法は全厚度の明らかな生皮にしか適用出来ず、ここで検討しているイラク古代革のような、鞣し加工中に肉面を削られた薄物製品革には応用出来ない。

毛、毛根、脂腺及び汗腺の位置によって判別する方法は、各動物に固有の特徴があり、有効な方法である。然し毛は製革工程中で除去され、腺組織は極めて脆く、原料皮の保存中に破壊される。毛根の一部は残留するが、特に植物タンニンで鞣された場合は植物タンニンが染色を妨害するため、毛根の検出は困難である。

未知試料革の毛穴の形状とその配列による銀面パターンを、既知の動物皮の銀面パターンと比較して同定する方法は、動物皮の銀面パターンが動物の種類によって固有のものであり〔澤山智, 1952: p. 37〕, また独特の特徴を持つために、視覚的ではあるが、極めて信頼性が高い。

皮革の銀面に対して、水平及び垂直の組織切片を作り、これらの切片の比較から区別する方法は、次の2つの方法に分けることが出来る。

a. 銀面に対して平行な組織切片を作製して比較する方法〔Reed, 1972: pp. 289-303〕。これは銀面が損傷をうけて、銀面パターンの判断がつかない場合、毛穴の分散の程度や、残っている毛の断面の構造から、銀面パターンの代りに動物の種類の区別が可能である。

この方法は、特に羊の場合に、十分な毛が残っていれば、毛の断面から毛質を原腺維 (Primary fibers) と2次腺維 (Secondary fibers) に分けて、その比率からウールシープ (毛用羊) とヘアシープ (肉用羊) の区別が可能である。この方法は毛のついた生皮に限られ、毛が残っていない製品革には適用出来ない。

b. 銀面に対して垂直な組織切片を作製して比較する方法〔Roddy, 1956: pp. 16-17〕。これは当初小牛皮、中牛皮、牝牛皮及び去勢牝牛皮について Roddy が、乳頭層の厚さは年齢による変化は少なく、毛、汗腺及び脂腺の発達に従って一定のパターンを示す変化が生じることに着目し、この変化を背線に垂直な組織標本を作り、比較すれば種類の相違や、同一種内でも年齢の相違もわかると述べている〔Roddy, 1956: pp. 16-17〕。

更に、Tancous が羊皮と山羊皮について、同様な方法で組織標本を作り、同様の結果を得ている〔Roddy, 1956: pp. 16-17〕。

また、Conabere は Roddy の研究を更に進めて、小牛皮と小山羊皮の毛包の成長を直接測る方法で、同様の結果を得ている〔Conabere, 1944: p. 270〕。

この様に、銀面に対して垂直の組織切片は、動物の種類の区別に有効であり、発掘されたイラク古代皮革の小片は、毛、汗腺及び脂腺は残留していないが、毛包や乳頭層は明らかに認められ、この判別に有効であると考えられる。以上述べた4つの方法の中で、銀面パターンの比較と銀面に垂直な組織切片の比較とが、ここでは最も適当な方法であると考えて、これらについて試験を行った。

1. 銀面パターンによる動物の推定

(1) 試料

銀面パターン判定のための試料はSK-01, SK-17, SK-52 及び Cm-1002 で、これらはいずれも保存状態が良好で、銀面パターンが残存したものである。比較のための標準試料は、馬皮、成牛皮、小牛皮、山羊皮、羊皮 (ウールシープとヘアシープ) 及びラクダ皮などを用いた。この中で馬皮、成牛皮及びラクダ皮はバット部のみ、その他はバット部とベリー部を用い、山羊皮はジャワ、パキスタンとインド産の皮も用いて比較した。

(2) 銀面パターンの撮影

イラク古代皮革は、長期間土中に埋蔵されていたので、革の銀面に多量の土砂が付着して居り、そのままでは銀面の観察が困難である。そのために、中性洗剤溶液中で超音波洗浄を行い、水ですすいで風乾した。

この試料を実体顕微鏡で観察し、写真の撮影を行った。撮影の倍率は10倍と30倍とし、照明は銀面パターンが立体的に観察出来るように、右上方45°からの片側照明とした。

(3) 銀面パターンの比較と動物の推定

種類既知の動物皮の銀面パターンと未知試料革の銀面パターンを比較する基準〔Reed, 1972: pp. 282-289〕は、豚皮は丈夫な固い毛が散在し、銀面上の毛穴が三角点として規則正しくあき、銀面は粗いので肉眼でも区別出来る。ラクダ皮は4~5mmの枝状に広がる立派な畝状の銀面パターンを持つので区別が出来る。牛皮は毛の密度、繊維構造、皮の厚さ及び銀面パターンのきめの粗密によって、牛皮としての区別だけでなく、牛の年齢の相違についても判別が可能である。羊皮と山羊皮の区別では、同じ羊でも毛用種であるウールシープは毛の密度が高く、腺組織が多く、皮繊維束も細いので空間が多くて柔軟であり、大きなひだが出来易いので一見して区別し得る。しかし肉用種のヘアシープは山羊とウールシープの中間に位置するために、その銀面パターンは山羊皮に近く、判別は困難である。

発掘されたイラク古代革は損傷が多く、明瞭な銀面パターンを持った革は少ないが、その内特に良質の銀面パターンを持ったCm-1002, SK-01, SK-17, SK-52は写真1 (Pl. 10) に、また対照の試料として、当時飼育されていた最も一般的な家畜と考えられる山羊、ヘアシープ、馬、ラクダなどの革の銀面パターンは写真2 (Pl. 11) に示した。それぞれ革の銀面を10倍と30倍に拡大撮影したものである。

イラク古代革の銀面パターンと対照革の銀面パターンを比較すると、毛穴の密度、毛穴の並び方及びそれに起因する革表面の小皺等から判断すると、成牛、小牛、馬、ラクダ、ウールシープ等の皮でない事は確実である。

残る山羊とヘアシープの内、毛穴の配列により形成される銀面の隆起部分のパターンは、写真1及び写真2で明らかなように山羊独特のものである。

革の銀面を内側にして折り曲げた時に生ずる皺は、皮革業界では「シボ」と呼ばれ、革の品質の判定や、動物の種類の判定に用いられている。このシボを見ると、山羊はヘアシープより大きく、谷が深く塊状の皺が生じる。イラク古代革試料のシボは山羊革の特徴をよく備えている。

2. 組織切片による動物の推定

(1) 毛包角度による動物の推定

動物皮の種類を推定するために、銀面に対する毛包角度が動物の種類により、特に山羊と羊については著しく異なるらしいことに着目し、イラク古代革とこれの対照として種類既知の動物皮の銀面に垂直な組織標本を作り比較した。また同時に、各試料のコラーゲン線維束の太さについても観察した。

毛包角度は新しく鞣しをした革を用いると、山羊が40°前後、ヘアシープが40°~50°、ウールシープは60°前後と明らかに差を生じ、これによる種類の推定が可能であることを確認した。参考のため、ヘアシープの毛包角度は図1に示した。然しイラク古代革については何れも20°~40°で、この値は、牛、馬、ラクダ等を含めて総ての対照革よりも著しく小さい。



図1 ヘアシープの毛包角度

これは試料の古代皮革が長年土中に埋もれ、土の圧力によって革が圧縮され、毛包角度が縮小したのではあるまいか。現在の革でも、靴の底革が高圧で圧縮されて、毛包角度が小さくなることから当然考えられる。

従ってこの方法による種類の判定は出来なかった。

(2) 線維束の太さによる推定

この銀面に垂直な組織標本の観察に関連して、コラーゲン線維束の太さが動物の種類の判別に利用されることがある。色々な点で類似性のある山羊、ヘアシープ及びウールシープの場合は、ヘアシープとウールシープの線維束が比較的細く、山羊の線維束は太い。これは網状層で特に著しく、一見して判別しうる。この点からイラク古代革の線維束を観察した結果、シープ類よりも明らかに太く、この点から見ても古代革は山羊の革であると言う事が出来るだろう。

3. ま と め

イラク古代皮革に用いられた動物の種類の判定には、色々な方法があるが、最も簡単で適確な方法は革の銀面パターンで見分ける方法である。これは毛穴の密度、毛穴の並び方や革を折り曲げた時に生ずる皺、即ちシボと言われる動物特有のパターンで、一般的には区別しうる。

イラク古代皮革はその銀面パターンがほぼ同一で、対照試料の山羊革の銀面パターンに一致した。

次に補足的に、革の毛包角度と線維束の太さについても検討した。新しい革では、ヘアシープ、ウールシープの順に毛量が多く、毛包が密になる程毛包角度が大となるが、古代皮革の場合は、発掘される前に、土中で圧縮された為か、何れも毛包角度が低く、この方法では判別出来なかった。

線維束の太さは、山羊と羊を比較すると、山羊がはるかに太いが、イラク古代皮革は山羊と同じ太さであった。

これらの結果を総合すると、イラク古代皮革に使われた動物は山羊であることは間違いない。

II 革中の植物タンニン剤

イラク古代皮革の試料は大部分損傷がひどいが、革の色と手でふれた感触などから、何れも植物タンニンで処理されたものであることは容易に想像出来る。

紀元前後100年頃の鞣方法としては、前編〔出口、1985〕で述べられている通り、燻煙法、動植物油脂法、明

ばん法及び植物タンニン法などがある。この中で現在でも一般に用いられている重要な鞣剤は、明ばんと植物タンニンである。

明ばんに関しては後で述べるとして、先ず主要な鞣剤として如何なる植物タンニンが用いられたのか、植物タンニンの種類を検討してみた。

植物タンニンの判別方法には次の3種類の方法がある。1) 発色試験〔中川, 伊藤, 近藤, 1982: p. 43〕 2) ペーパークロマトグラフィー〔京都大学農学部農芸化学教室, 1957: pp. 1089-1092〕と薄層クロマトグラフィー〔東京農工大学硬蛋白質利用研究施設, 1980: pp. 86-97〕及び 3) 紫外外部吸収スペクトル〔山口, 1959b: pp. 83-86〕などである。

発色試験は試料水溶液に発色試薬を加えて発色させ、その呈色によって判別する方法である。

植物タンニンは大別すると、加水分解型タンニンと縮合型タンニンに分けられ、前者は200°Cに加熱すると、ピロガロールを遊離し、後者はカテコールを生成する。これら植物タンニンは塩化第二鉄と反応して、ピロガロール系の加水分解型タンニンは青紫色に発色して、いわゆるブルーブラックのインクとなり、またカテコール系の縮合型タンニンは緑色に発色する。

勿論、ピロガロールとカテコールの両方を含んでいる植物タンニンが存在し、これだけで判定するのは危険であるが、概略的な傾向は把握することが出来る。

また、植物タンニンは硫酸銅、ジアゾ化試薬やネスラー試薬〔中川, 伊藤, 近藤, 1982: p. 43〕とも反応して、それぞれ特有の発色を示し、標準となる植物タンニンと比較すると、その種類の判別が可能である。

ペーパー又は薄層クロマトグラフィーによって、植物タンニンの抽出液を展開すると、他の分子量が小さい物質とは異なり、長くテールリングしたスポットが出現し、その長さや形状によって相互に判別が可能である。

紫外外部吸収スペクトルは、各々の植物タンニンの含有する主成分のみではなく、各種の微量な共存物質にも左右されるが、各々個有の吸収スペクトルを示し、標準物質との比較で判別が可能である。

(1) 試料

含有植物タンニンの抽出に用いたイラク古代革の試料は、比較的保存状態が良好で、試料の量が多い次の10点を選んだ。即ち SK-42, SK-43, SK-44, SK-46, SK-47, SK-52, SK-67, Cm-12, Cm-1002, 3S-25 などである。

一方古代革の鞣剤と比較対照する植物タンニンとして、次の12種類を用いた。即ち、ワットルエキス パウダー、ケブラコエキス パウダー、ガンビアエキス、パインエキス パウダー、スマックリーフ(B), ガールナッツ, トルキッシュガロタンニン バーク, ザクロ 果皮, チェストナットエキス パウダー, ミロバランバーク, ミロバランエキス パウダー, バロニアエキス パウダーなどである。

なお、古代皮革は約2,000年も以前の試料であり、比較対照するタンニン剤は、比較的新しいものであるので、タンニン剤の酸化変性を考えて、約30年間放置貯蔵した古いタンニン剤を念のため、同時に用いて比較した。スマックリーフ(A)がそれであり、その他はワットル エキス*, ワットル バーク*, ケブラコ エキス*など*印をつけて表示した。

(2) 鞣剤の抽出方法

試料約2gを細切又は粉碎し、次のa又はbの抽出液〔Reed, 1972: p. 267〕1.5mlを加え、還流冷却器をつけて、70°Cの水浴中で4時間抽出した。抽出後濾過し、温水で洗い、濾液と洗液を合せた。抽出液b使用の場合

は pH 約 5 に中和し、蒸発乾固して溶剤を除き、水に溶解して約 3 % 水溶液にして供試液とした。

- a. アセトン, 水 = 1 : 1 (V/V) b. 6N 塩酸, アセトン, 水 = 1 : 1 : 1 (V/V)

なお、イラク古代皮革からの抽出液は、ゼラチン試験 [Reed, 1972: pp. 268-269] により植物タンニンと判定した。

また、対照植物タンニン原料のリーフ、バーク又はナッツからタンニンの抽出方法は、古代革から鞣剤を抽出する方法と同様に行った。

1. 汙紙によるスポット発色試験

試験管中での発色試験は、試料の数が多い場合は手間を要し、しかも発色状態の記録が困難なので、汙紙上で発色試験 [中川, 伊藤, 近藤, 1982: p. 43] を行った。即ち、前述の試料水溶液を東洋汙紙 No. 50 に 1 cm 間隔でスポットし、風乾後次の 4 種類の試薬をスプレーし、発色状態を観察して、写真を撮影した (Pl. 9-a, b)。

発色試薬：

- 1) 2 % 塩化第二鉄アルコール溶液 [Joseph and Gunter, 1971: p. 314] 2) 2 % 硫酸銅水溶液, 続いてアンモニア水 (1 : 9) [Sherma and Zweig, 1971: p. 314] 3) ジアゾ化スルファニル酸, 続いてアンモニア水 (1 : 9) [実験化学便覧編集委員会, 1961: p. 524] 及び 4) ネスラー試薬 [実験化学便覧編集委員会, 1961: p. 525]

Pl. 9-a は対照として用いた各種タンニン剤の発色試験, また Pl. 9-b は古代皮革抽出液の発色試験の結果である。

塩化第 2 鉄による発色はそれぞれ、第 1 列に示した。植物タンニンは Fe によって、カテコール系の縮合型タンニンは緑色に発色し、ピロガロール系の加水分解型タンニンは青紫色を示す [山口, 1959a: p. 226]。

これを Pl. 9-a の対照試料について見ると、縮合型に属するワットル、ケブラコ、ガムビアとパインは緑色に呈色し、加水分解型に属するスマック (B)、ガールナッツ、トルキッシュ ガロタンニン、ザクロの果皮、チェストナット、ミロバランとミニバリは青紫色に呈色した。

勿論複雑な混合物からなる植物タンニンは、これのみで判別は出来ないが、大まかな分類はなしうる。

興味ある事は、縮合型のワットルとケブラコでは、新鮮な試料と約 30 年貯蔵した試料の、塩化第二鉄による発色が変らないのに、加水分解型のスマックでは、新鮮なスマック リーフ (B) と長く貯蔵された試料のスマック リーフ (A) では、全く色相が異なる。これは硫酸銅、ジアゾ化試薬及びネスラー試薬を用いた発色でも明らかに相違した。

イラク古代皮革から抽出した植物タンニンは、いずれも殆んど同じ色相で、スマックの古い対照試料スマック リーフ (A) に類似している。

同じ金属試薬である硫酸銅により、対照の植物タンニンは色濃度は薄いですが、縮合型タンニンは暗褐色、加水分解型は橙褐色に呈色した。イラク古代革の植物タンニンは一部を除いて色相がほぼ同一で、古いスマックに似ている。

ジアゾ化スルファニル酸とネスラー試薬による発色は、縮合型や加水分解型による、系統的な色の違いは見られないが、各々特徴のある呈色を示した。これらの試薬によっても、イラク古代革からの植物タンニンは色相が同一で、古いスマックの色によく似ている。

2. 薄層クロマトグラフィー

用いた薄層は、メルク社製の TLC プラスチックシートシリカゲル60（厚度 0.2 mm）で、これを幅 10 cm に切り、100°C で30分間加熱活性化した。冷後試料水溶液をシートの下端から 13 mm 上にスポットし、乾燥後次の 3 種類の展開溶媒を用い、密閉容器で約 8 cm 上昇させて展開した。乾燥後、ヨウ素蒸気に曝らして発色させた。

展開溶媒：

① 二塩化エチレン，メチルアルコール，ピリジン，アンモニア（1：9）＝8：4：3：1（V/V）〔東京農工大学硬蛋白質利用研究施設，1980：pp. 93-94〕

② イソプロピルアルコール，エチルアルコール，アンモニア（1：49）＝14：6：1（V/V）〔東京農工大学硬蛋白質利用研究施設，1980：pp. 93-94〕

抽出剤 a で抽出した対照植物タンニンを試料とし、展開溶媒①を用いて薄層クロマトグラフィーで分離した結果を写真に示した（Pl. 9-c）。またイラク古代革から a で抽出したタンニンを②の展開溶媒で分離した結果を写真に示した（Pl. 9-d）。

分子量が比較的大きい植物タンニンは、タンニン以外にも種々の糖類、色素、含窒素化合物等からなる複雑な混合物である。そのために、植物タンニンの薄層クロマトグラムは、糖やアミノ酸のように、よくまとまったスポットになりにくく〔東京農工大学硬蛋白質利用研究施設，1980：pp. 86-97〕、長くテーリングしたスポットになる。

そのために、植物タンニンはスポットの Rf 値を測定し、その値で同定するよりも、種類既知の植物タンニンを同時に展開し、スポットの長さや形状と相対的な位置で判定する方が良い。

古代皮革を含めて、対照試料の各種タンニンを展開した結果、写真でははっきりと見えないが、一般的に加水分解型タンニンは移動度が高く、長い棒状スポットになり、テーリングしている。これに対して、縮合型タンニンは移動度が低く、比較的短い棒状スポットとなる。

前記のスポット発色試験と同様に、ワットルは長く貯蔵した試料と新鮮な試料とでは、移動度に差が認められないが、ケブラコとスマックは、新鮮な試料と古いのでは移動度に大きな差を生じ、貯蔵による変性を示唆している。イラク古代革から抽出したタンニンの移動度は高く、試料革による差は殆んど認められない。従って古代皮革は同一植物タンニンで処理されたものであり、これに相当する対照試料は古いスマックであると言える事が出来る。

3. 紫外外部吸収スペクトルの測定

紫外外部吸収スペクトルを測定すると、植物タンニンはその種類によって各々特異な吸収を示し、これによってその種類の同定が可能〔山口，1959b：pp. 83-86〕である。このような吸収スペクトルを利用して、イラク古代革の植物タンニンの推定を試みた。

試料水溶液を 10～30 ppm に希釈し、これに等量の 0.2 M NaCl を加え、0.1 M NaCl を対照として、島津製ダブルビーム自記分光光度計 UV-200 を用い、200～400 nm の吸収スペクトルを測定した。

紫外外部吸収スペクトルに表われたワットルとケブラコタンニンの新旧の相違は図 2 に、スマック リーフの新旧は図 3、イラク古代革から抽出した植物タンニンは図 4 に示した。

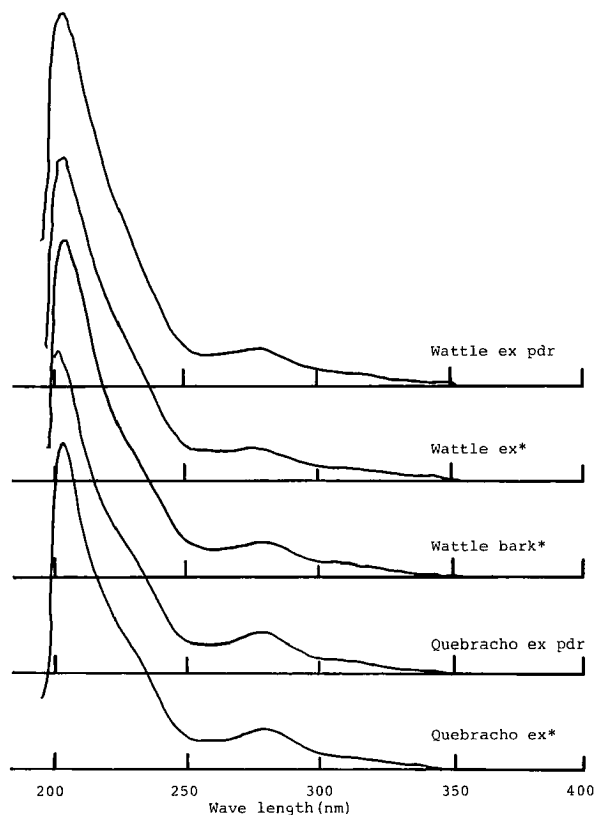


図2 ワットル、ケブラコタンニンの紫外外部吸収スペクトル (*は30年放置試料)

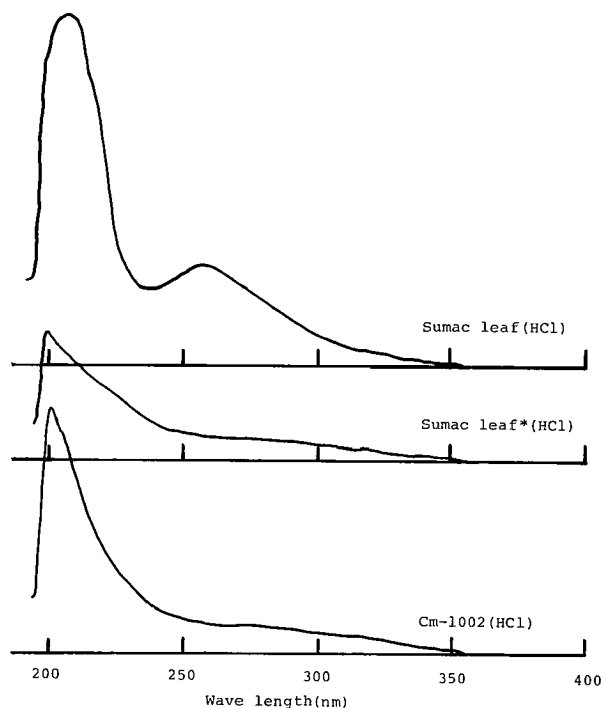


図3 スマックリーフの紫外外部吸収スペクトル (*は30年放置試料)

ワットルとケブラコタンニンの場合は、新旧の試料で紫外外部吸収スペクトルに差が認められなかったが、スマックリーフの場合は、新しい試料で280 nm付近で認められた大きく特異な吸収スペクトルは古い試料では消失し、また210 nm付近の特異な吸収ピークも変形しているのが認められる。これらの事はスマックが加水分解型タンニンに属し、変性し易いためであると考えられる。

イラク古代革から抽出した植物タンニンは、紫外外部吸収スペクトルが何れもほぼ同じパターンを示し、同一植物タンニンで鞣されたものと推定される。

紫外外部吸収スペクトルからイラク古代革の植物タンニンを推定すれば、スマックであると考えられる。

4. イラク古代皮革のナメシ度

これまでの試験で、イラク古代革が植物タンニンで鞣されたものであり、その植物タンニンは恐らくス

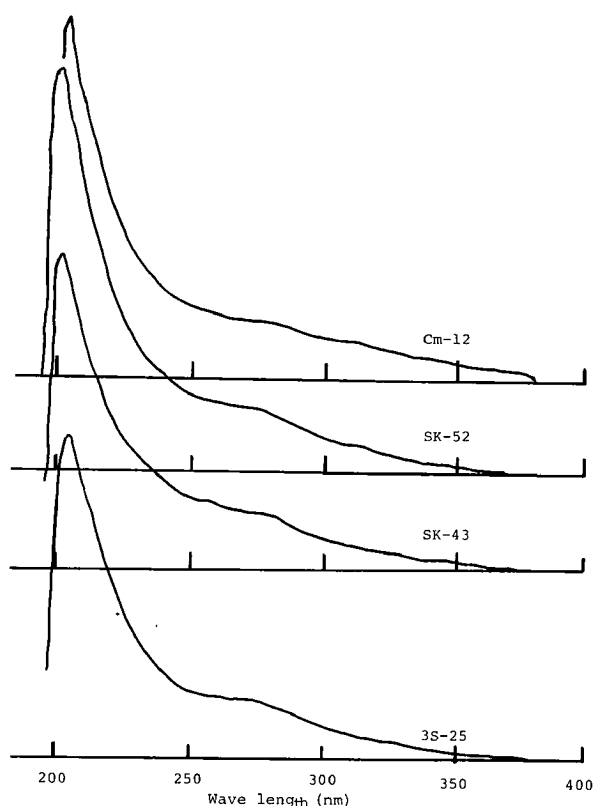


図4 イラク古代皮革の紫外外部吸収スペクトル

マックであろうと判断された。そこでイラク古代革の一般分析を行い、これからナメシ度を算出して、なめしの状態を検討した。

一般分析は、試料革を約2mm²に細切し、JIS K-6550 に準じて、水分、全灰分、皮質分、脂肪分、可溶性成分、可溶性灰分及びpHを測定し、ナメシ度は次式により算出した。

$$G = \frac{B}{H} \times 100$$

G：ナメシ度

$$B：結合タンニン(%) = 100(%) - \left\{ \begin{array}{l} \text{水分}(\%) + \text{不溶性灰分}(\%) + \text{脂肪分}(\%) \\ + \text{可溶性灰分}(\%) + \text{皮質分}(\%) \end{array} \right\}$$

H：皮質分

$$* \text{不溶性灰分}(\%) = \text{全灰分}(\%) - \text{可溶性灰分}(\%)$$

一般分析によって得られた結果は表1に示した。イラク古代革を現在の植物タンニン革と比較してみると、まず水分が比較的少ない。革の水分は保存場所の水分の影響を受けるので、乾燥地帯から発掘されたために、当然少ないのであろう。また全灰分がかなり多いが、これは埋蔵されていた時の土砂が革中に移行したものと考えられる。皮質分は現在の革より比較的が多いが、これは結合タンニンが少ないためと考えられ、ナメシ度が低いことを示唆している。脂肪分は1～3%で、現在の袋物革より幾分低い値である。可溶性成分がかなり多い。この値は現在では、多量の植物タンニンを充填した底革に匹敵する。これは長期間保存されたために、植物タンニンその他の成分が酸化分解したことによるとも考えられる。また革のpH値が現在のタンニン鞣しよりかなり高いのも、タンニンの皮との結合力を弱める原因となる。従って出土した古代革のナメシ度は表1に示した通りでかなり低く、現在のタンニン革の約1/3以下となっている。

表1 イラク古代皮革の一般分析

	Moisture %	Hide substance %	Fat %	Ash %	Soluble matter %	Soluble ash %	Tanning degree	pH
SK-42	9.1	62.5	3.5	3.5	20.6	—	7	4.03
SK-43	9.3	51.4	1.5	5.2	29.5	1.6	9	4.30
SK-44	10.2	61.3	2.6	4.9	21.7	—	7	4.36
SK-46	8.4	56.9	1.4	4.1	27.4	1.1	8	4.36
SK-47	8.6	56.8	3.4	5.6	24.6	1.5	9	4.59
SK-52	10.3	55.4	0.9	5.2	27.3	1.5	8	4.58
SK-67	10.7	56.1	2.5	7.2	19.6	2.8	15	4.91
Cm-12	9.5	56.5	0.3	10.5	21.4	2.0	18	5.21
Cm-1002	9.4	56.0	0.9	7.6	24.3	1.7	14	4.90
3S-25	10.7	51.5	1.1	13.7	22.9	1.1	25	6.50

5. ま と め

イラク古代皮革は一見して植物タンニンで鞣されたものであることが、それらの色と感触によって知ることが出来る。イラク古代皮革を鞣した植物タンニンは何かを求めて、各種植物タンニンと古代皮革から抽出したタンニンのスポット発色試験、薄層クロマトグラフィー及び紫外外部吸収スペクトルについて検討した。

その結果、イラク古代皮革の植物タンニンは、総て同一植物タンニンであり、これを対照となる各種植物タン

ニンより探すと、30年保存した古いスマック リーフがこれに該当した。

現在ではなめしの主流をなすものには、クロム鞣剤、植物タンニン及び各種の合成鞣剤などによるなめしがある。これらのものは単一で使われることは殆んどなく、それぞれ正反対の性質、或いはかなり異なった性状とその鞣し効果をもっているため、それぞれ適当な組合せによって、相乗効果が期待出来るような複合鞣製が行われている。

然し古代皮革の場合は抽出した植物タンニンを判別した結果、何れも単一の植物タンニンであることを確認した。これは恐らくスマックである。

我々がスマックと同定した植物タンニンは地中海地方の特産品であり、古代から現代に至るまで広く栽培され、重要な交易品の一つであった。このタンニンは主に単独で山羊皮の鞣しに用いられ、その革は淡い褐色をしている。柔軟で手ざわりも良く、現在でもモロッコ革として知られている。

III 革中の無機成分と明ばん鞣しの可能性について

発掘したイラク古代皮革は灰分が非常に多く、大部分の革が5～7%の範囲にあった。これらの革は前節で検討した結果、植物タンニンで鞣されていると判定したが、現在製造されている植物タンニン革は、靴用底革など特殊なものを除けば、殆んど灰分が1%以下である〔Wilson, 1941: p. 643〕。

出土した革の灰分が異常に多い原因として考えられるのは、革が遺跡の土中に埋没していたので、土砂が革中に移行したのか、植物タンニンとの複合鞣製として明ばんが用いられたのか、或いは皮の脱毛に用いられた石灰及び脱毛後の脱灰剤などの処理が不十分で、それらの塩類が皮中に残存したなどの要因がある。

これらの点を明らかにするために、試料革と革に付着した土砂を分解し、原子吸光法により主要元素を定量し、また発光分光分析によって、その他の元素も含めて定性分析を行った。

(1) 試料の調製

供試皮革はSK-44及びSK-52で、これらの供試革は、ブラシで付着した土砂を払い落して細切した。また比較的多量の土砂が付着していたSK-44からは払い落した土砂も集めて試料とした。

細切革試料及び土砂は白金のつばにとり、強熱灰化して灰分を測定後、灰分にフッ化水素酸と硫酸の混液を加え、加熱分解して供試液とした。

(2) 無機成分の測定方法

供試溶液は水で希釈し、原子吸光分光法により、Ca, Mg, Na, K, Al及びFeを定量した。またBa, B等19種類の微量元素についても、発光分光分析によって定性分析を行った。

(3) 結果と考察

イラク古代皮革及びこれに付着した土砂を原子吸光法によって6種類の元素を定量した。その結果は表2に、また発光分光分析によって定性分析した結果は表3に、参考として日本の土壌と地核中の元素組成を表4に示した。

イラク古代革中の灰分（強熱残渣）量は表2によれば6.1～7.4%で、6つの主要元素を比較すると、まず革と土砂では組成が全く異なり、革は試料により、また同一試料でも部分によって各元素の含有量が著しく異なっている。

表2 イラク古代皮革及びその付着土砂の元素分析

	SK-44 ※	SK-52 ※	土 砂 ※
強 熱 残 渣	6.1	7.4	88.5
Ca	1.4 (35.9)	1.0 (21.3)	7.9 (40.5)
Mg	0.2 (5.1)	0.3 (6.4)	1.8 (9.2)
Na	1.2 (30.8)	2.5 (53.2)	2.0 (10.3)
K	0.8 (20.5)	0.7 (14.9)	1.8 (9.2)
Al	0.2 (5.1)	0.1 (2.1)	3.7 (19.0)
Fe	0.1 (2.6)	0.1 (2.1)	2.3 (11.8)

※ 風乾物に対する値、() の値は6元素の総量に対する比率

表3 イラク古代皮革の発光分光分析

	Ba	B	Si	P	Fe	Mn	Mg	Pb	Al	Ca	V	Sn	Cu	Zn	Ti	Na	Ni	Cr	K
SK-44	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	+	卅	卅	+	卅	卅	+	卅	卅	+	+	卅
SK-52	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	+	卅	卅	卅	卅	卅	+	+	卅

表4 日本の土壌と地核の元素組成

	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na
沖 積 層 水 田 土 壌	30.9	6.1(33.5)	7.4(40.7)	0.37	1.3(7.1)	0.67(3.7)	1.02(5.6)	1.7(9.3)
火 山 灰 土 壌	22.7	12.7(50.9)	8.3(33.2)	0.51	1.1(4.4)	0.90(3.6)	0.47(1.9)	1.5(6.0)
洪積層非火山灰土壌	25.0	11.8(52.2)	7.1(31.4)	0.56	1.2(5.3)	0.79(3.5)	0.51(2.3)	1.2(5.3)
地 核	27.8	8.1(33.2)	5.1(20.9)	0.63	3.6(14.8)	2.1 (8.6)	2.6 (10.7)	2.9(11.9)

() 内はCa, Mg, Na, K, AlとFeの量を合し、この値で各元素を徐した100分率

一般的な革の分析で、このようなことは全くありえない。とは言っても全般的に大きな傾向として、革ではCa, Na 及びKが目立って多く、Ca は土砂にも特に多く含まれている。

革中に多量に含まれる灰分（無機物）は恐らくその大半が土砂から移行したものと思われるが、前記の如く、土砂の成分が革の灰分と異なることを考えると、革中の灰分で含有比率の高いCa, Na とKについては、他の要因を考える必要があるだろう。

この内表2に示した古代革から払い落した土砂のCa は、表4に示した日本の土壌に比べて著しく多い。これは発掘地帯が泥灰岩又は石灰質頁岩であること〔藤井, 1976: p. 359〕も大きな要因であろう。他の要因としては、動物皮を脱毛するのに古くから石灰が使われた。脱毛のための石灰漬は現在でも行われているが、脱毛後の脱灰が不十分であれば、Ca の残存は当然考えられる。

次にNa とK が異常に多い。これらの元素は人間の体液に多い成分である。試料の革は発掘時に墓の遺体を被って発見された〔藤井, 1981: p. 73〕ことから、遺体の体液が部分的にしみ込んだものと考え、分析値の異常なばらつきも理解出来る。発掘された革は植物タンニンの鞣製度が低く、厚度も薄く比重が小さい。この革を縫合糸で緻密に縫製し、袋状の部分がかかなりあるところから見ると、衣料として用いた可能性が高い。

革中にアルミニウムが含まれ、当時すでにヨーロッパでは明ばん（硫酸アルミニウムを含む複塩）が鞣剤として用いられていたが、その革は白い革である。また明ばん単独で鞣す場合は、Al₂O₃ として皮タンパク質に対して3～5%必要〔Wilson, 1941: p. 417〕であり、試料革のAl 含量が0.1～0.2%では鞣剤としては少な過ぎる。鞣剤としては前節で指摘した植物タンニン以外には考えられない。

アルミニウム塩はまた媒染剤としても古くから使われ、この場合は反応性に乏しい天然染料を皮タンパク質に結合させる媒体として用いられるので、使用量は少ない。しかし試料革は全く染色されていなかった。

また革中に鉄が少量ではあるが含有されていた。鉄は植物タンニン鞣しで最も嫌われる物質である。鉄はタンニン酸と化合してブルーブラックのインクを形成して、革の表面に明らかな汚点を残すからである。このようなトラブルから逃れるために細心の注意が払われる。従って表2の革中に含まれた鉄は恐らく土砂から移行したもののだろう。

次に試料革を直接発光分光分析を行って、その構成元素を定性した結果は表3の通りである。その量が多いためか最も明瞭に確認された元素は、Si, Ca, Mg, Al 及び Fe であった。また2つの試料革の間に殆んど差がなかった。

以上述べたことを総合すると、これらのイラク古代皮革は明ばんで鞣された可能性が殆んど考えられない。

IV 革衣料の縫合糸

イラク古代皮革のSK-52の縫合面は、一見ミシンによる縫合と見違える程精巧な縫合が施されている。この縫合面をルーペや低倍率の顕微鏡で観察すると、この縫合糸は撚り糸（マルチフィラメント・ヤーン）ではないことが明らかで、モノフィラメント状ではあるが、顕微鏡の倍率を高くして詳細に観察すると、更に細い線維が多数集合し、それが膠着して形成されていることが判明した。この縫合糸を燃焼させると、多量の黒灰を残し、硫黄臭があることから、動物性繊維であることを認めた〔澤山, 1949: p. 9〕。

この縫合糸がいかなる動物の、どのような部位から、いかなる方法で作られたものであるのか、興味ある問題であると考えて、以下の実験を行った。

(1) 試料

供試試料はSK-52の縫合面より縫合糸をピンセットで採取した。糸は劣化して弾性を失い、もろくなっていたため細心の注意が必要であった。縫合状態を写真に示した(Pl. 12)。

また対照試料として羊小腸、牛小腸（いずれもソーセージのケーシング用、塩蔵品を水漬し、脱塩後に凍結乾燥した）、手術用ガット（原料は牛腸、日腸工業製、プレイン）及び皮粉（原料は牛皮、山崎化学製）を用いた。

(2) 走査型電子顕微鏡による観察

各試料を真空中で、最初は炭素次に金を蒸着し、走査型電子顕微鏡で観察した。これを撮影した結果は写真に示した(Pl. 13)。縫合糸の切断面(Pl. 13-a)及び側面(Pl. 13-b)から縫合糸の組織と線維の状態を観察すると、皮に見られる銀面層と皮特有の線維の網状構造が見られないことから、一見して皮でないことが認められる。

縫合糸の断面は縦に走る比較的丸味を帯びた線維が目立って多く、その間に数少ない横に走る線維が見られる。この状態は比較的緻密な線維構造のものが縦に引伸ばされ、乾燥によって線維が膠着したものが、永年の使用で部分的に線維がほぐれたもののように見られる。

このような観点から、写真に示した羊腸の断面と側面(Pl. 13-c, d)を見ると良く符合するようである。もっとも羊腸の方は、生の腸を軽くひねって、引伸して凍結乾燥したものであって、その断面は線維が膠着したままではほぐれないから、標本作製時に金の蒸着が平面的になり、線維の状態が良くは観察されない。

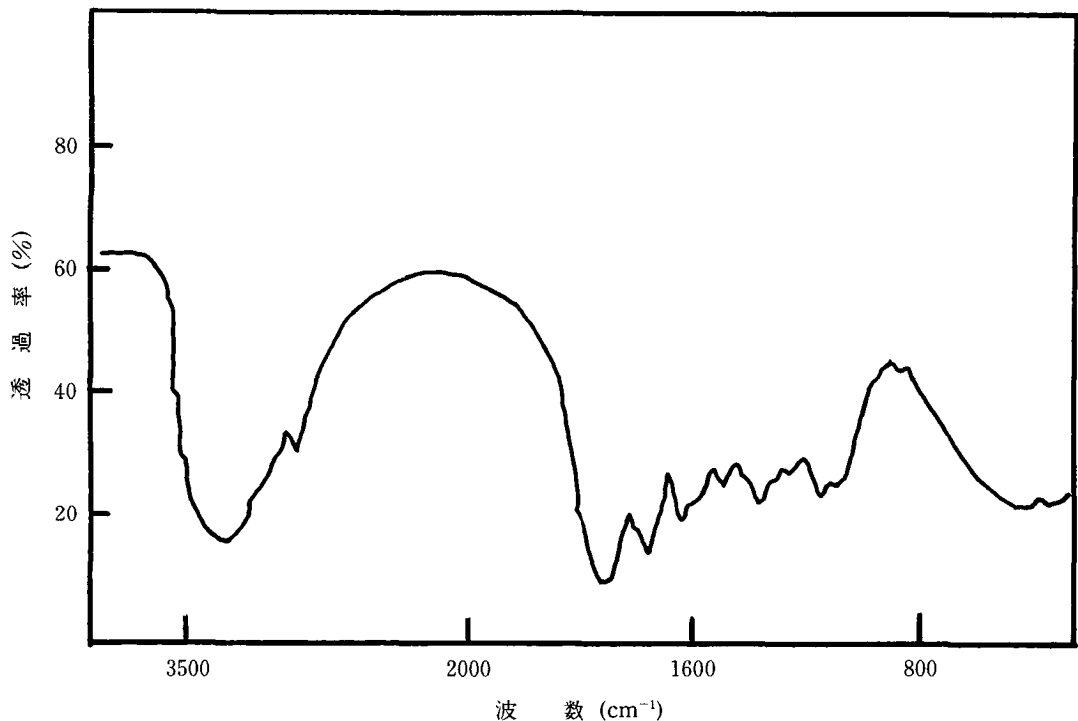


図5 縫合糸の赤外線吸収スペクトル

(3) 赤外線吸収スペクトルの測定

縫合糸を KBr 錠剤法により、赤外線吸収スペクトルを測定し、その結果は図5に示した。タンパク質の赤外線吸収は相互によく類似し、 2860 cm^{-1} から 1660 cm^{-1} までは吸収が殆んど生じなく、 1550 cm^{-1} 以下のところでは多くの置換基の寄与のためにスペクトルは複雑であって、吸収の帰属が容易でない〔安藤、伊勢村、成田、渡辺、1979: p. 30〕。

図5で見られる縫合糸の吸収は、このようなタンパク質の一般的な条件に合致している。

(4) 熱変性温度の測定

各試料を一夜水に漬け、翌日その熱変性温度を示差走査熱量計によって測定し、その結果は表5に示した。羊腸と牛腸が最も高く約 68°C 、手術用ガットと皮粉は約 59°C に明らかな熱吸収ピークを示した。縫合糸は

表5 縫合糸及びその材料の熱変性温度 ($^{\circ}\text{C}$)				49.5 $^{\circ}\text{C}$ と 100°C に弱い吸熱ピークを示したが、SK-52の革同様、明らかな吸熱ピークは得られなかった。これは2,000年を越える長期間に、コラーゲン分子が劣化したのが原因と考えられ、これらの測定値によって比較同定することは出来ない。
縫合糸		49.5	100°C	
羊腸		68.0		
牛腸		68.2		
手術用ガット		59.6		
皮粉		58.5		

(5) ハイドロオキシプロリンの測定

各試料を 6N 塩酸で 115°C 、6 時間加水分解し、p ジメチルアミノベンズアルデヒド法〔Woessner, 1961: p. 440〕によりハイドロオキシプロリンを測定し、その結果は表6に示した。ハイドロオキシプロリンは牛皮のコラーゲンに13.12%、レチキュリンに7.44%及びエラスチンに2.53%含有されるだけで、他のタンパク質には全く存在しないアミノ酸である。また動物の種類や部位によってもかなり異なるので、ハイドロオキシプロリンの測定によって、試料の基となるタンパク質を類推することが出来る。

表 6 の全窒素含有量に対するハイドロキシプロリン態窒素含有量の比率から見ると、縫合糸は羊腸と最も近い値がえられている。羊腸より、同じ羊腸から作る手術用ガットの数値が著しく高いのは、製造過程で不純物を出来るだけ取り去ったためであろう。

表 6 縫合糸及びその材料ハイドロキシプロリン

	ハイドロキシプロリン %	全 窒 素 %	ハイドロキシプロリン態窒素 %	$\frac{\text{ハイドロキシプロリン態窒素}}{\text{全 窒 素}} \times 100$
縫 合 糸	8.4	13.4	0.89	6.69
SK-52	7.4	12.6	0.79	6.21
羊 腸	10.2	16.1	1.09	6.75
手術用ガット	13.3	16.7	1.42	8.48
皮 粉	12.1	17.1	1.30	7.60

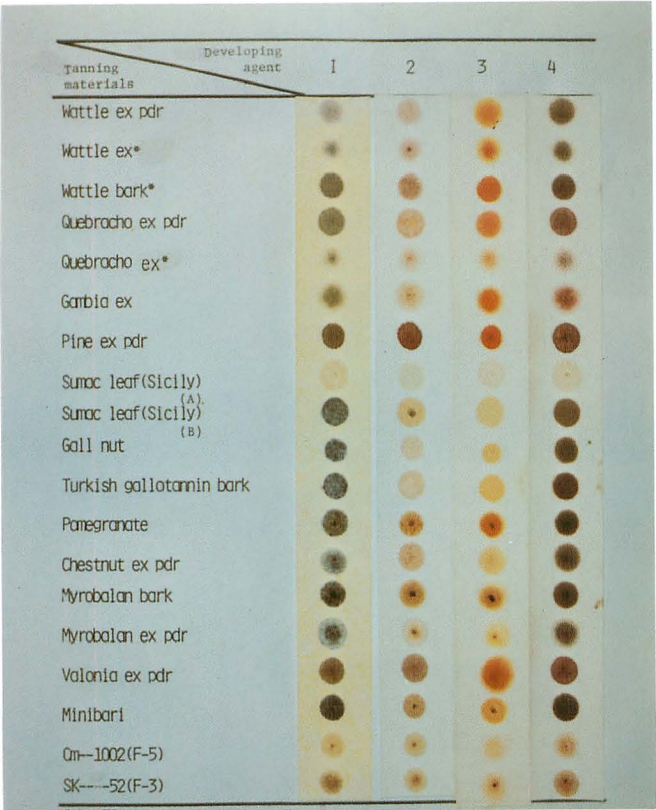
(6) ま と め

以上の結果を総合すると、縫合糸の赤外線吸収スペクトルやハイドロキシプロリンの測定結果から、構成タンパク質はコラーゲンであり、ハイドロキシプロリン態窒素含有の比率から見ると羊腸に近く、示差走査熱量計による明らかな吸熱ピークはえられなかったが、走査型電子顕微鏡による観察結果から見ても、縫合糸は羊腸を引伸して、糸状にして乾燥したものと考えられる。

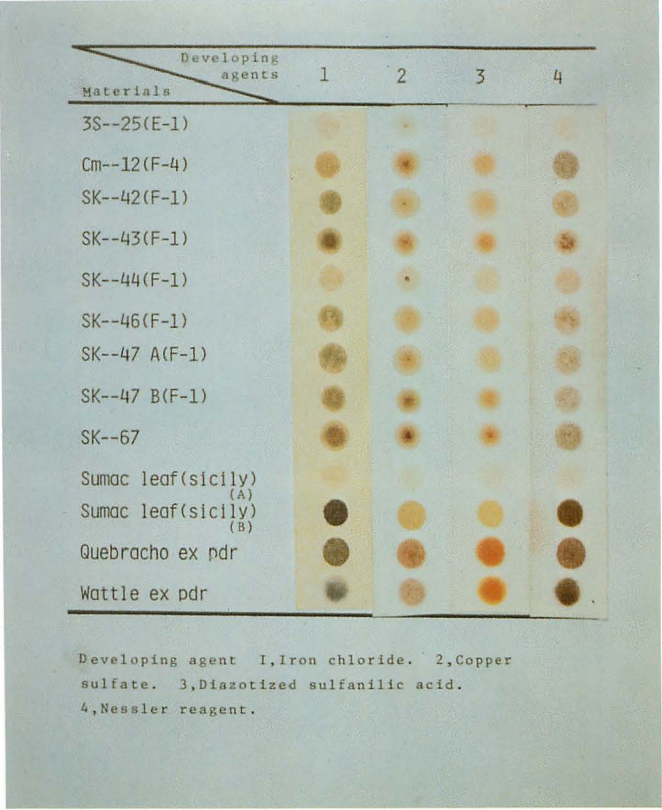
腱は腸よりコラーゲン含有量が高く、ハイドロキシプロリンの含量も10%を越える〔Ramachandran, 1967: p. 20〕。組成の面からは縫合糸と類似しているが、これを糸として利用する点では、羊腸の方がはるかに容易で勝っている。

参 考 文 献

安藤鋭郎, 伊勢村寿三, 成田耕造, 渡辺格編, 1979, 『タンパク質化学 2 基礎』, 共立出版
Conabere, G. O., 1944, *J. Soc. leather trades' chemists*, 28
出口公長, 1984/85, 「イラク古代皮革に関する考察 (その1)」『ラーフィダーン』第 5/6 巻
藤井秀夫, 1976, 「アル・タール」『江上波夫古稀記念論集, 考古美術篇』
藤井秀夫, 1981, 「メソポタミア古代文化の源流を探る」『科学振興二十年』, 東レ科学振興会
実験化学便覧編集委員会編, 1961, 『実験化学便覧』, 共立出版
Joseph Sherma and Gunter Zweig, 1971, "Paperchromatography" *Paperchromatography and electrophoresis*, Vol. 2
京都大学農学部農芸化学教室編, 1957, 『農芸化学実験書』第 3 巻, 産業図書
中川成男, 伊藤和彦, 近藤健次郎, 1982, 『皮革化学』Vol. 28
Ramachandran, G. N., 1976, *Chemistry of Collagen* Vol. 1, Academic Press
Reed, R., 1972, *Ancient skins parchments and leathers*, Seminar press
Roddy, W. T., 1956, *The Chemistry and technology of leather*, 1, Reinhold
澤山 智, 1949, 『皮革鞣製学』, 共立出版
1952, 『鞣製学』, 共立出版
Thorstensen, T. C., 1969, *Practical leather technology*, Reinhold
東京農工大学硬蛋白質利用研究施設編, 1980, 『東京農工大学硬蛋白質利用研究施設報告』, 第 8 号
Wilson, J. A., 1941, *Modern Practice in Leather Manufacture*, Reinhold
Woessner, 1961, *Arch. Biochem. Biophys.*, 93
山口一孝, 1959 a, 『植物成分分析法, 上巻』, 南江堂
1959 b, 『植物成分分析法, 中巻』, 南江堂

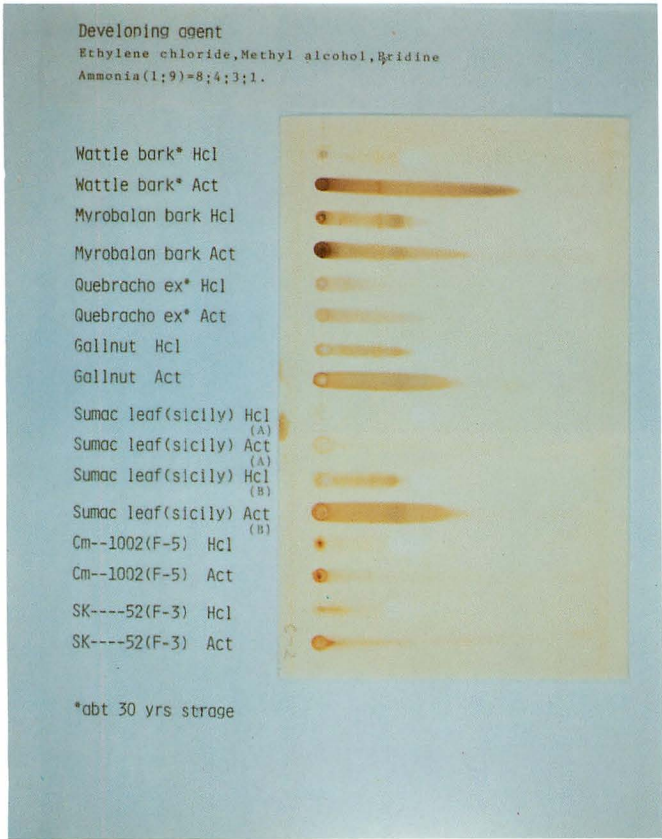


a.

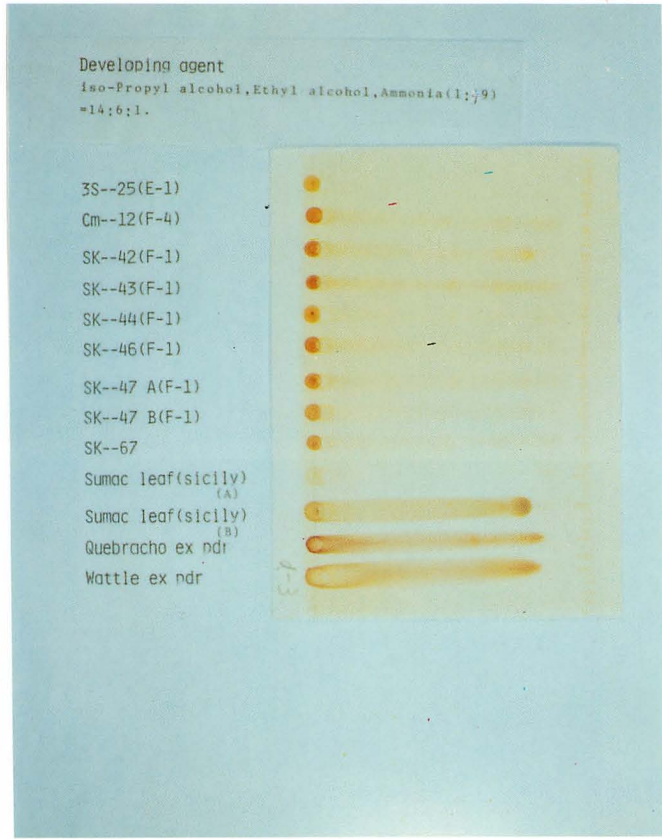


b.

植物タンニンのスポット発色試験



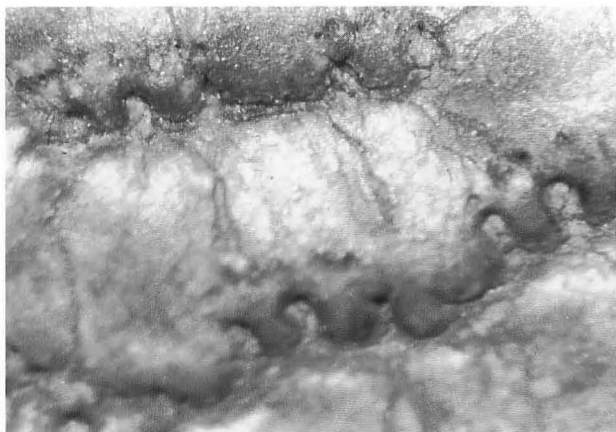
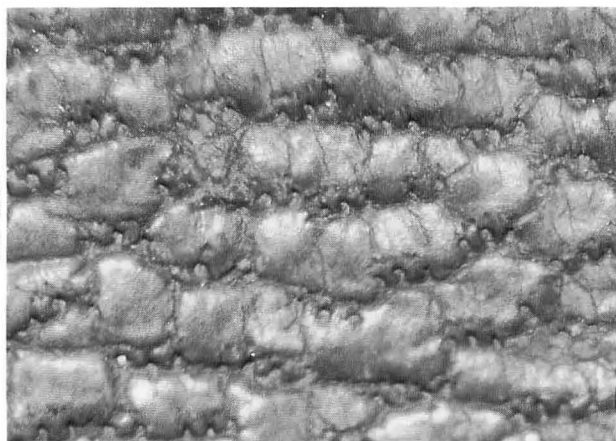
c.



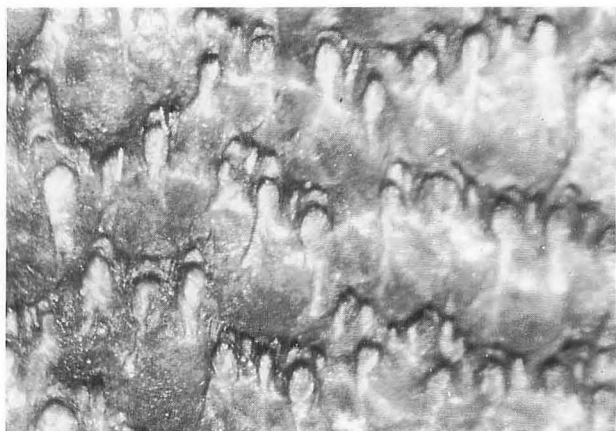
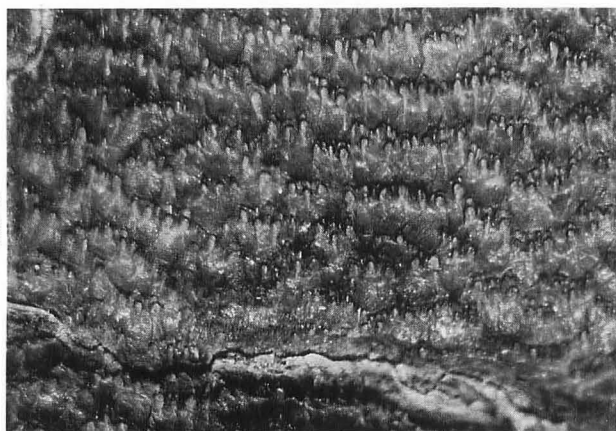
d.

植物タンニンの薄層クロマトグラム

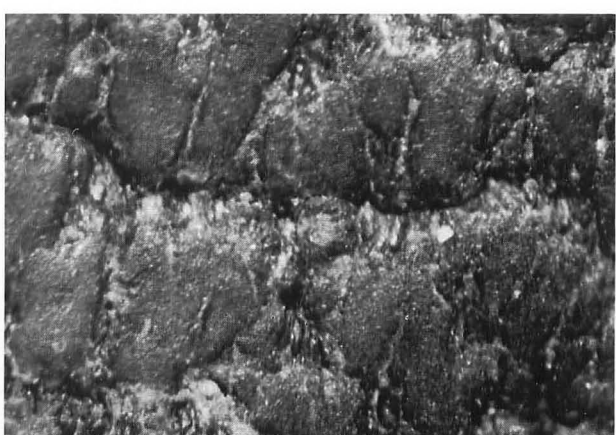
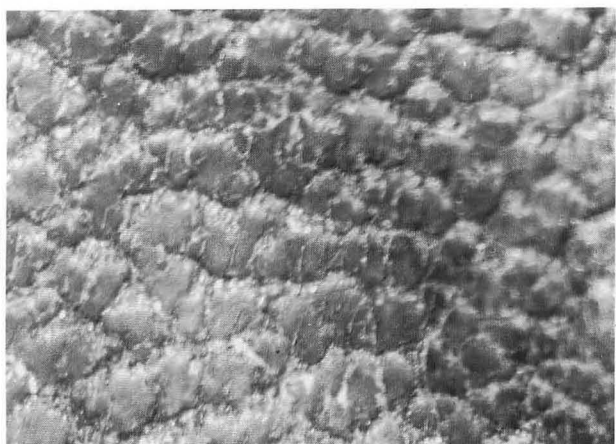
Cm-1002



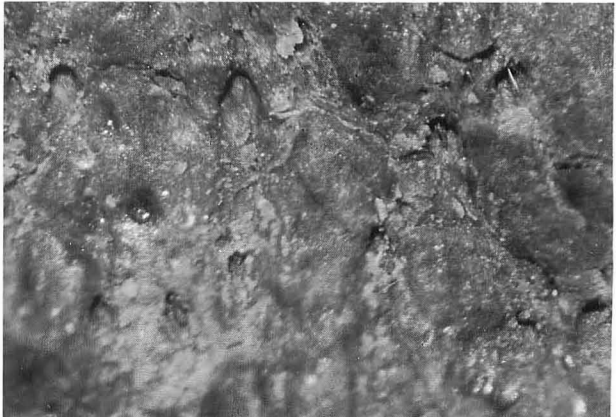
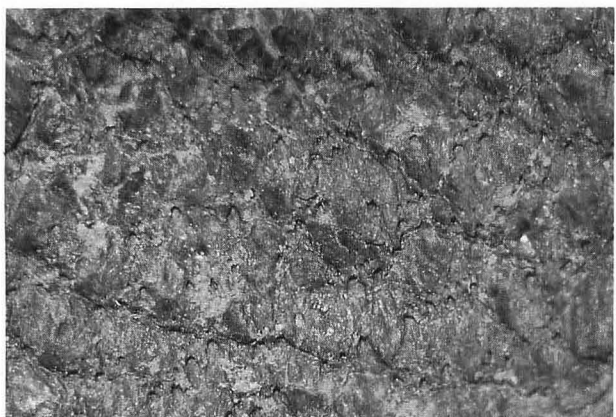
SK-17



SK-52



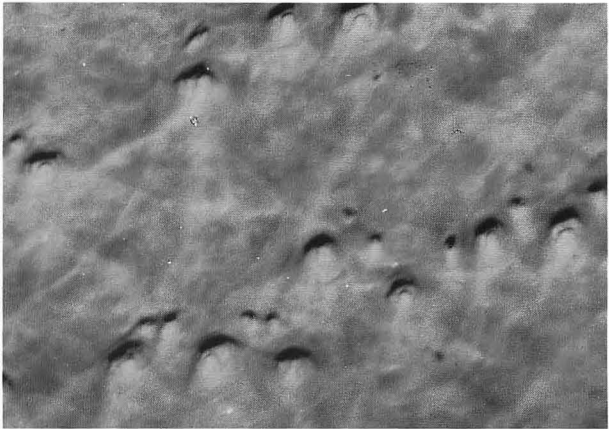
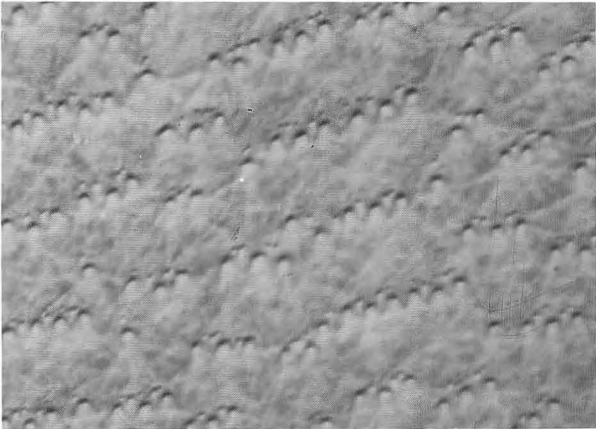
SK-01



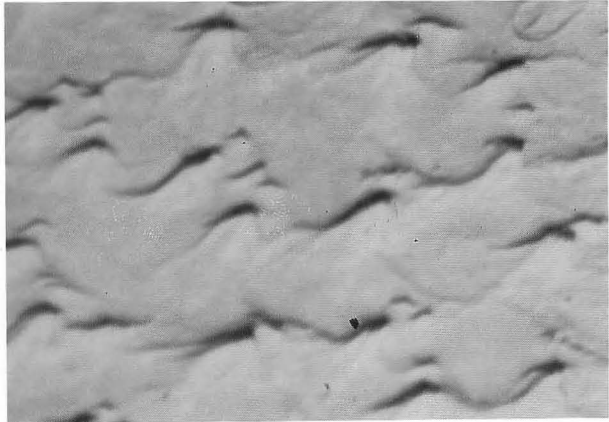
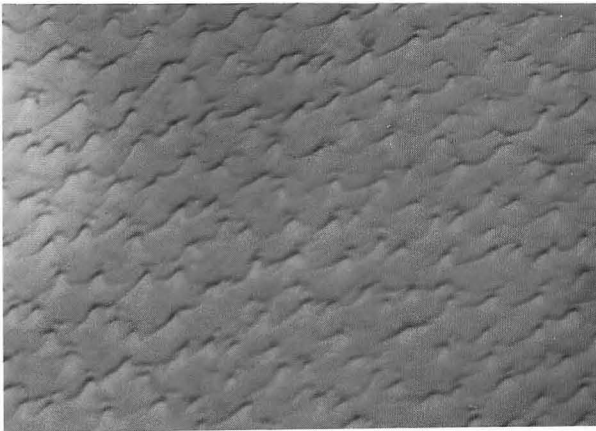
× 10

× 30

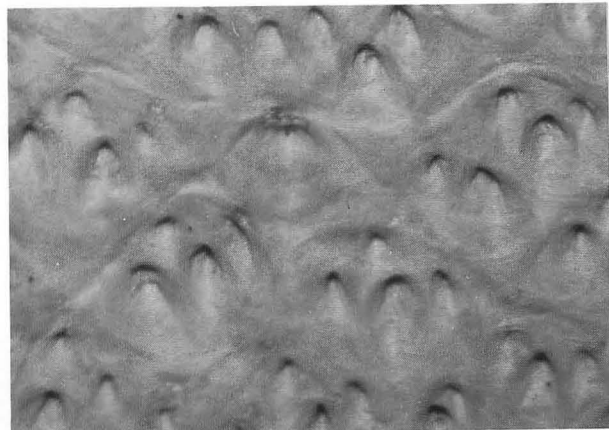
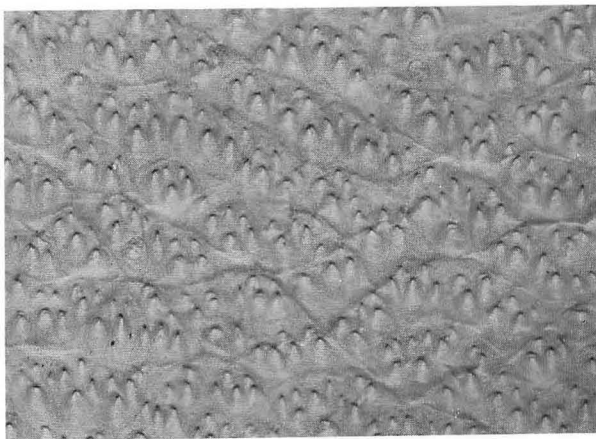
Goat



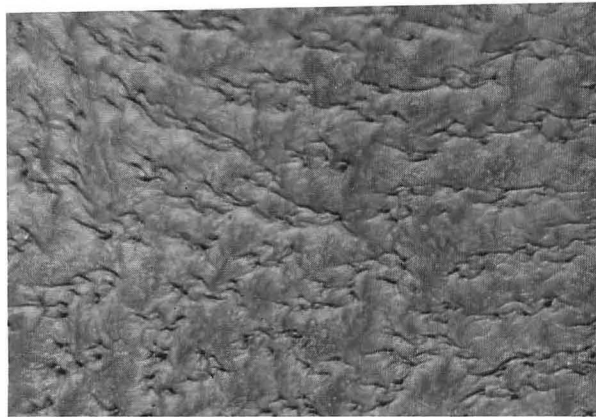
Hair sheep



Horse



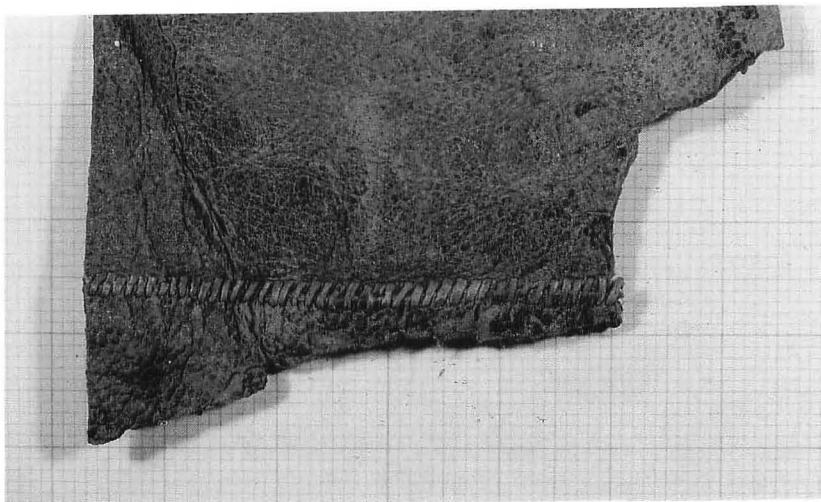
Camel



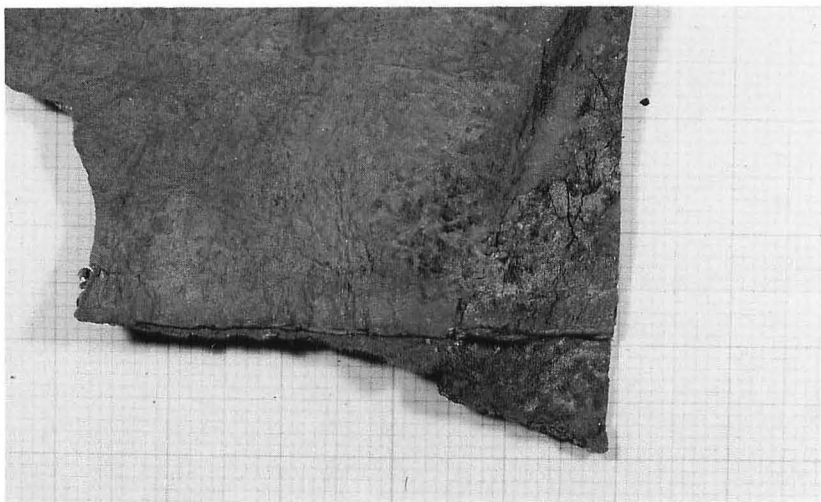
× 10

写真2

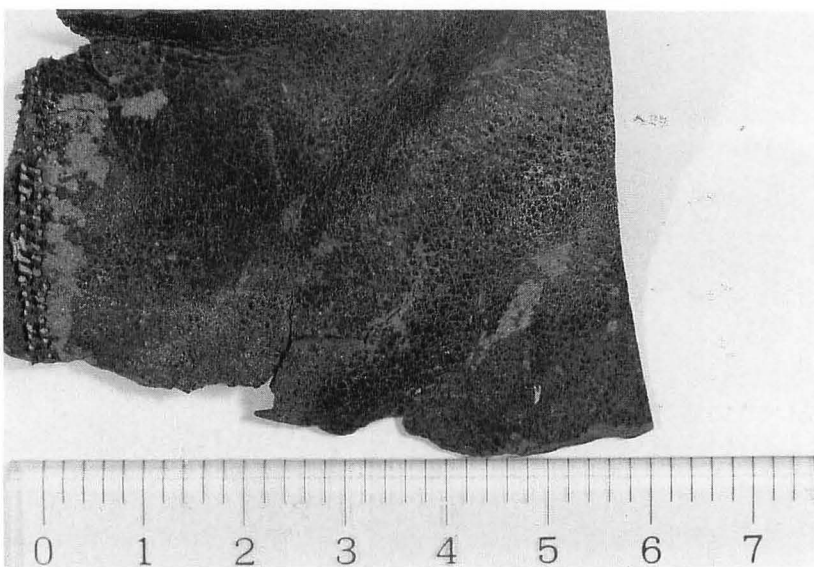
× 30



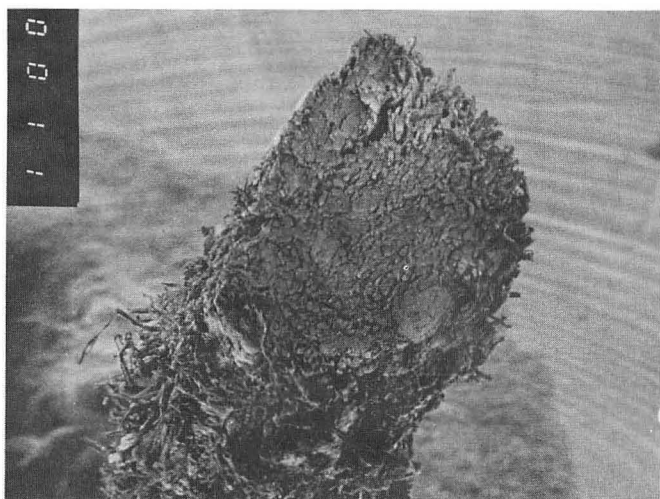
a. SK-52 縫い合せ (表面)



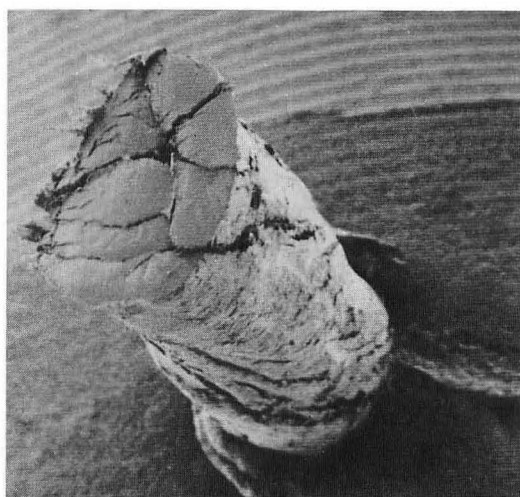
b. 縫い合せ (裏面)



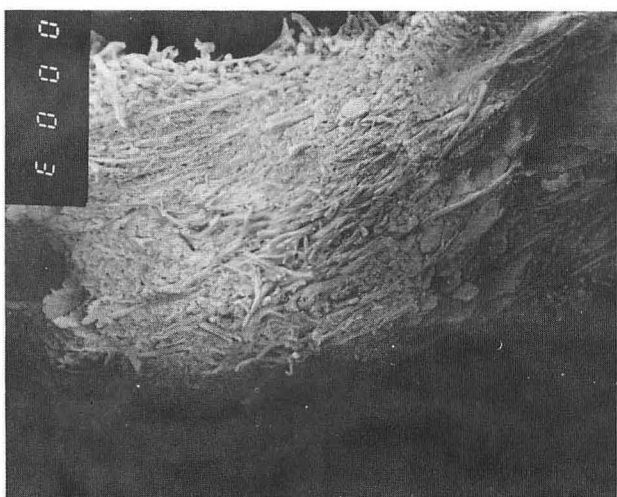
c. 縫い合せ (中身)



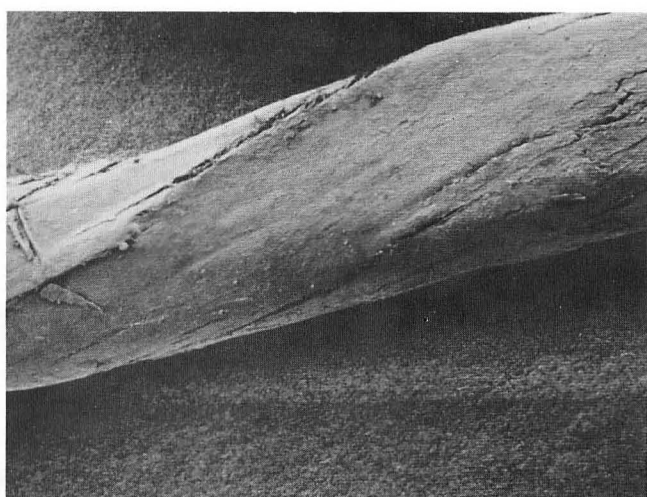
a. 縫合糸断面



c. 羊腸断面



b. 縫合糸側面



d. 羊腸側面