

浮世絵版画に使用された色材の非破壊分析法

下山 進 (吉備国際大学)

はじめに

非破壊分析法では、「光」を文化財に直接照射して、その応答を計測し解析する (Fig. 1)。ここでいう「光」とは、私たちの目で知覚でき色覚が生じる可視光領域の光だけではない。可視光線よりも波長が短くエネルギーが強い紫外線や、さらにエネルギーが強い粒子性の放射線、あるいは可視光線よりも波長が長くエネルギーが弱い波動性の赤外線など、これらすべてを「光」とよんでいる。したがって、非破壊分析法では、放射線、紫外線、可視光線、そして赤外線といった「光」の中から、エネルギーレベルの異なる (波長が異なる) 「光」を選択して文化財に直接照射することになる。一方、これらの「光」が照射された文化財は、その文化財が制作されたときに使われた素材によって、照射された「光」を吸収するか、反射するか、反射もせずに透過させてしまうか、あるいは照射された「光」のエネルギーを素材 (素材を構成している元素や分子) が吸収して高いエネルギー状態となり、照射された光のエネルギーとは異なる「光」を放出する。このいずれかの応答は、その文化財に使われた素材に由来するものであることから、「光」を照射したとき、その「光」に対して文化財が示すそれぞれの応答を計測すれば、その文化財を構成している素材を解析することができる。

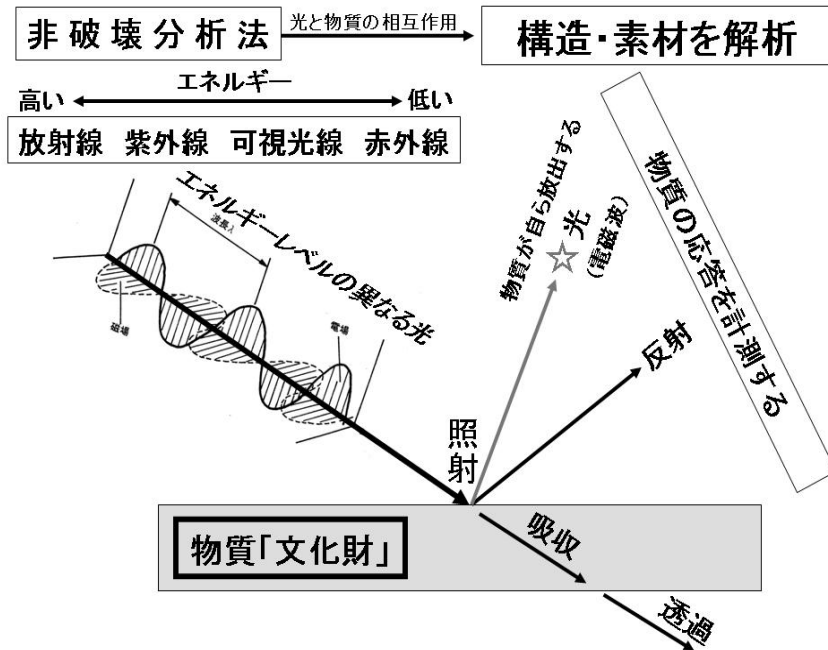


Fig. 1 文化財の非破壊分析法

浮世絵版画の場合も同様、和紙に摺られた着色部分に放射線、紫外線、可視光線、あるいは赤外線といった「光」を直接照射し、そのときの「光」の吸収・反射・透過、あるいは発生する「光」を計測して、そこに使用されている「顔料」や「染料」などの色材を解析する。

「顔料」である場合は、 γ 線やX線などの放射線を照射し、そのとき発生する「二次X線（あるいは蛍光X線）」とよばれている「光」のエネルギーを計測する。また、「染料」である場合は紫外線から可視光線を照射し、そのとき発生する「蛍光」とよばれている「光」の波長を計測する。また、可視光から近赤外線領域の「光」を照射すれば、この波長領域における吸収波長と反射波長の違いから特定の「顔料」や「染料」を識別することができる。

1. 低レベル放射性同位元素（RI）を線源とする蛍光X線分析法（RI-XRF分析法）^{1)~4)}

「顔料」の非破壊分析には、Fig.2 に示した放射性同位元素を線源とする簡易携帯型蛍光X線分析装置を用いる。顔料は、それぞれ固有の金属元素や非金属元素を主成分元素として持っている。顔料が色材として使用されている場合、 ^{241}Am （アメリシウム 241）などの放射性同位元素（RI：ラジオアイソトープ）を浮世絵版画の着色部分に約5 mmの距離まで近づけて、この放射性同位体が放出する微弱なX線を照射する。すると、その顔料の主成分元素に由来する固有のエネルギーをもった二次X線（蛍光X線）が発生し、ここで発生した二次X線のエネルギーを「蛍光X線スペクトル」として計測すれば、そこに存在している顔料の主成分元素が解析できる。



Fig.2 簡易携帯型蛍光X線分析装置による浮世絵版画に使用された「顔料」の分析

それぞれの顔料から得られた蛍光X線スペクトルを Fig.3 に示した。このスペクトルの横軸は顔料から発生した二次X線のエネルギー (keV) の値、縦軸はその積算数 (カウント数) である。このスペクトルのピークの位置から、発生した二次X線のエネルギーを読み取り、その値から主成分元素を解析し、確認された主成分元素から顔料を特定する。例えば、赤色の着色部分から得られたスペクトルのピークの位置から、発生したエネルギーの値を読み取り、それが鉄元素の二次X線の値であれば「弁柄」であり、水銀元素の値であれば「朱」、鉛元素の値であれば「丹」と特定できる。

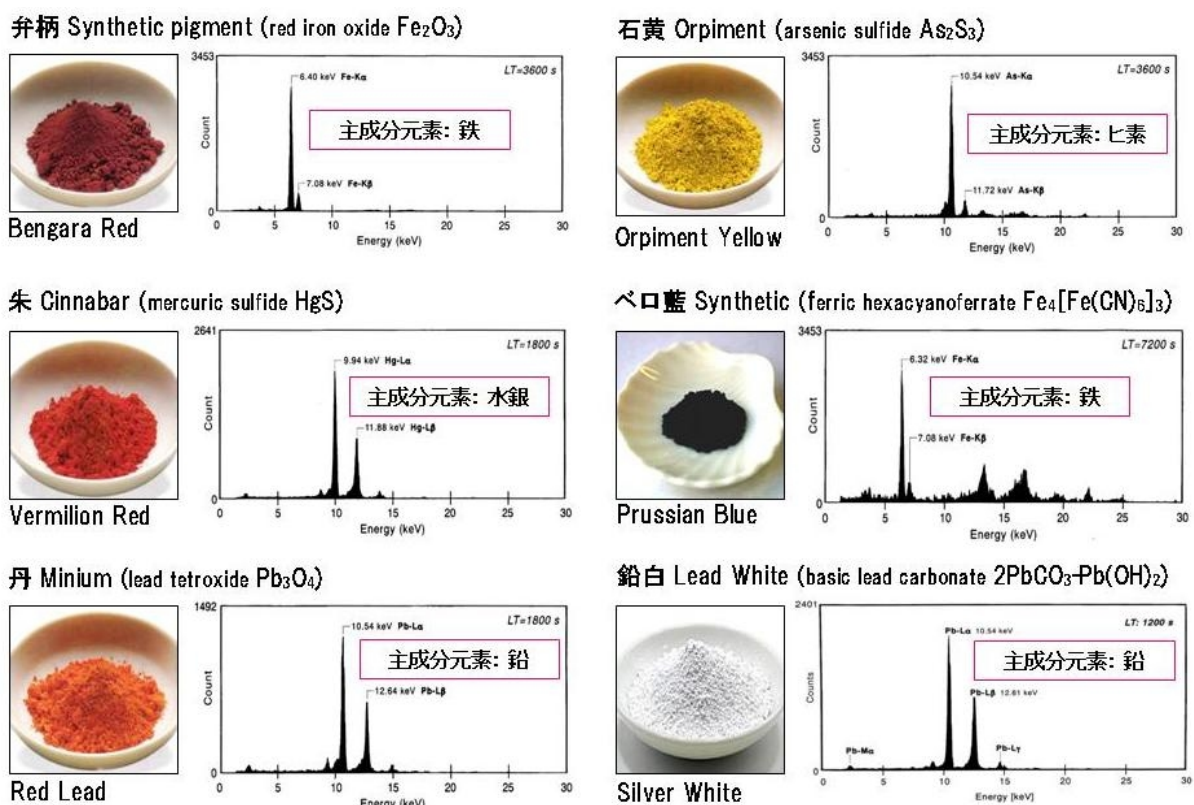


Fig. 3 「顔料」から得られる蛍光X線スペクトル

2. 光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトル分析法 (3DF分析法) ⁵⁾

「染料」の非破壊分析には、Fig.4 に示した光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトル分析装置を適用する。染料は、それぞれ特定波長の光を吸収して、染料自ら (染料分子固有の) 最も強い光 (通常は蛍光色の色覚を生じさせる可視光) を放出する。ここで放出される光を「蛍光極大波長 (λ_{Em})」といい、また染料が最も強く光を放出するときに吸収される特定波長の光を「励起極大波長 (λ_{Ex})」とよんでいる。この両者の波長は、染料 (染料の分子構造に由来する) 固有のものであって、浮世絵版画の着色部分から「励起極大波長」と「蛍光極大波長」が計測できれば、その着色部分に存在している染料を特定できる。

浮世絵版画に使用された染料を分析する場合、この Fig. 4 に示したように、分光蛍光光度計に石英製の光ファイバーを取り付け、その先端を浮世絵版画の上に置いた遮光ボックスの中に導き、浮世絵版画の着色面から約 3mm の空間を置いて固定する。そして、この着色部分に、この光ファイバーを通して紫外線領域の 250nm (nm : ナノメートル/波長の単位) の光から可視光線領域の 600nm の光まで、波長を変えながら (通常は 5nm の間隔で波長を変えながら) 順次照射し、照射した波長毎に着色部分から放出される 300 ~ 700nm 領域の光を計測していく。これによって、照射した波長毎に着色部分から放出された 300 ~ 700nm 領域のスペクトルデータが得られ、このデータを一括して「三次元蛍光スペクトル」とし、さらに「等高線図」に書き換えることによって着色部分に存在する染料固有の蛍光特性が等高線図の中に固有のパターンとなって現われ、そのパターンのピークの位置から染料固有の「励起極大波長」と「蛍光極大波長」を読み取ることができる。



Fig. 4 三次元蛍光スペクトル分析装置による浮世絵版画に使用された「染料」の分析

それぞれの染料から得られる三次元蛍光スペクトルを等高線図に書き換えて表示したパターンを Fig. 5 に示した。この等高線図の縦軸は染料に順次照射した光の波長 250 ~ 600nm を、そして横軸は照射した波長毎に染料から放出される光を測定した 300 ~ 700nm の波長領域である。それぞれの等高線図に描かれたパターンは、その染料固有のものであり、それぞれの等高線図に現われているピークの位置は、その染料固有の「励起極大波長」と「蛍光

極大波長」を示している。そして、これらのパターンは、個々の染料がもっている固有の指紋情報となり、人の指紋と同様、このパターンが一致すれば、同一の染料であると特定することができる。

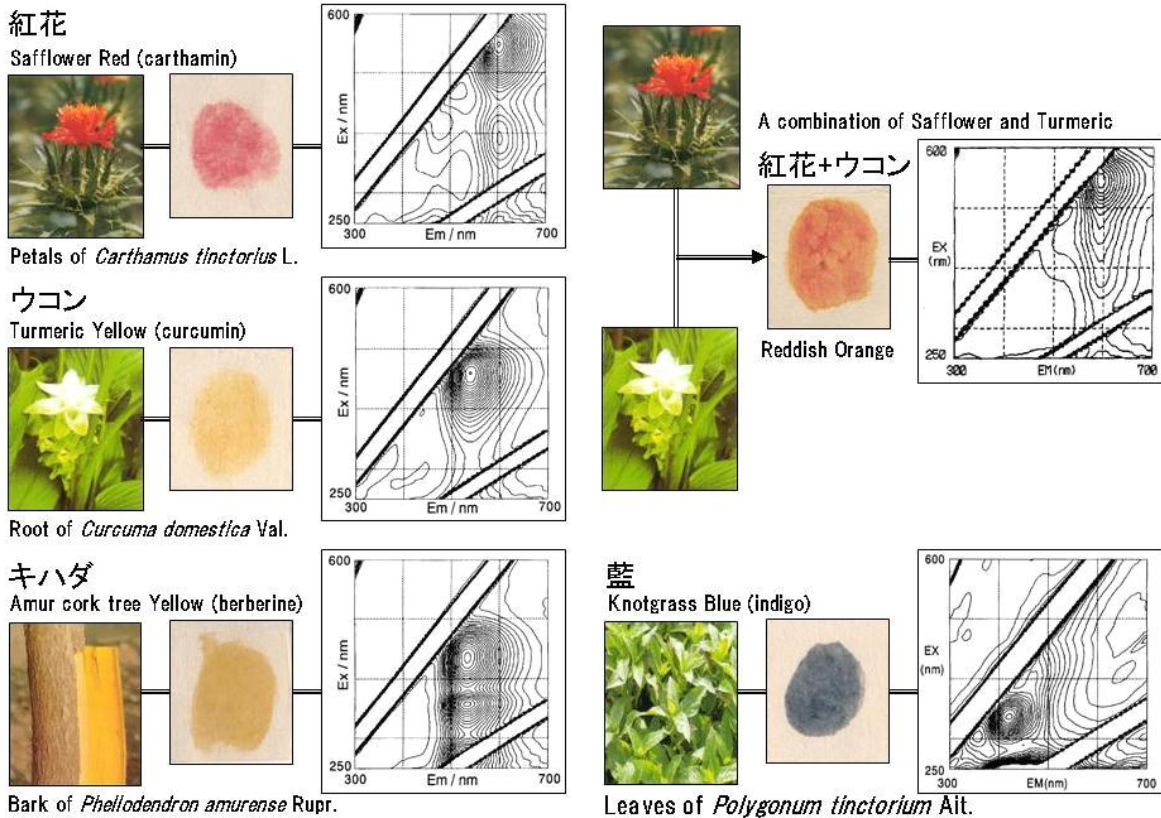


Fig. 5 「染料」から得られる三次元蛍光スペクトルの等高線図

3. 光ファイバーを用いる可視-近赤外反射スペクトル分析法 (VIS-NIR-RF分析法) ⁶⁾

上記のとおり、「顔料」の非破壊分析には「低レベル放射性同位元素 (RI) を線源とする蛍光 X 線分析法 (RI-XRF 分析法)」を、また「染料」の非破壊分析には「光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトル分析法 (3DF 分析法)」を適用することになるが、染料の「露草」と「藍」、そして顔料の「ベロ藍」は、可視光線から近赤外線領域の反射スペクトルを測定することによって識別することができる。この可視-近赤外反射スペクトル分析装置を Fig.6 に示した。これも光ファイバーを用い、その先端を浮世絵版画の上に置いた遮光ボックスの中に導いて、直径約 1 mm のスポット光が光ファイバーの先端から着色面に照射されるように、光ファイバーの先端と着色面の空間距離を調節して固定する。そして、光源から 380 ~ 780nm の可視光領域の光と 780 ~ 1000 nm の近赤外線領域の光を浮世絵版画の着色部分に光ファイバーを通して照射する。このとき、照射された可視から近赤外領域の光は、そこに摺られている色材によって、ある波長の光は反射され、あるいは吸収される。

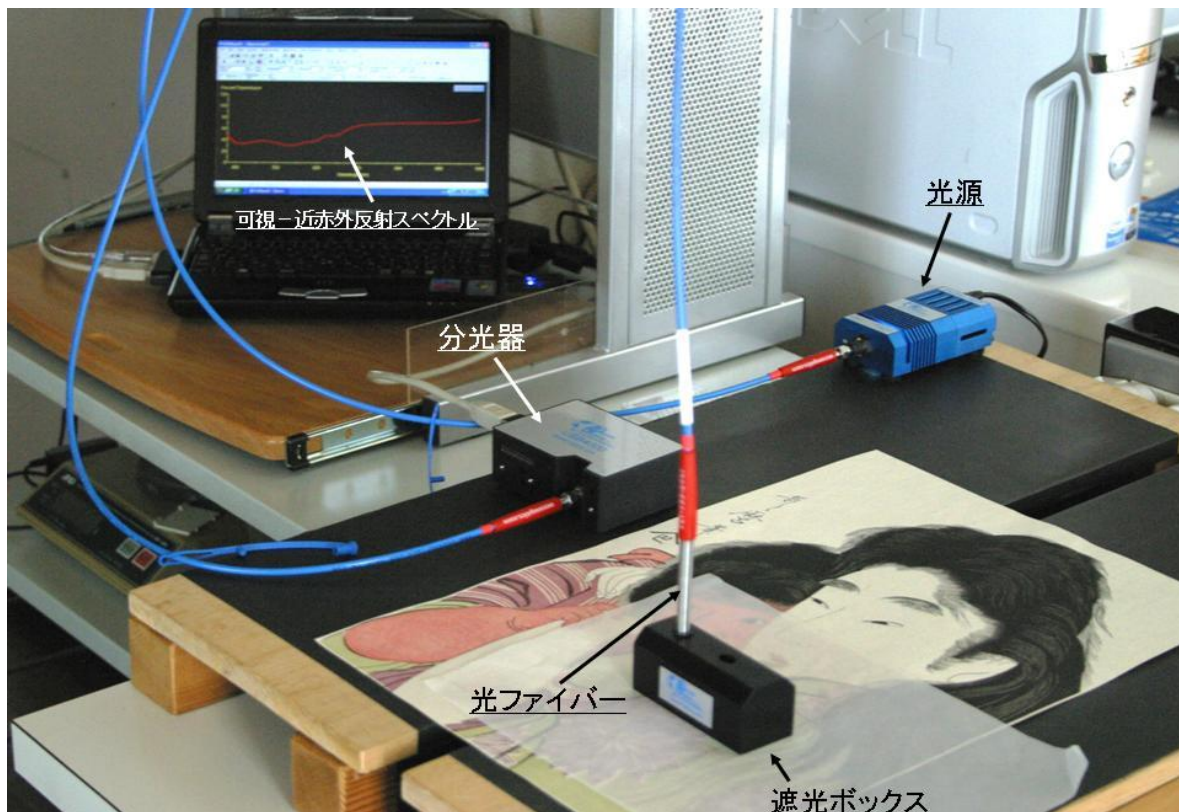


Fig. 6 可視-近赤外反射スペクトル分析装置による浮世絵版画に使われた青色着色料の分析

浮世絵版画に使用された青色の着色料「露草」、「藍」、そして「ペロ藍」から得られた反射スペクトルを Fig.7 (左) に示した。

それぞれのスペクトルを比較すれば明らかなように、目視では同じ青色に見え識別できない色材であっても、この可視-近赤外反射スペクトルのパターンから、それぞれの色材を識別することができる。

また、この可視-近赤外反射スペクトルによって、浮世絵版画の「紫」の発色に使用された色材を特定することができる。浮世絵版画では、青と赤の色材を合わせて紫色に発色させている。例えば、Fig.7 (右) の上段には、赤色の「紅（紅花）」から、下段には青色の「露草」から、そして中段には両者の色材を重ねて摺った「紫」から得られた可視-近赤外反射スペクトルを対比して示した。紅花と露草の両者による「紫」から得られたスペクトルを見れば明らかなように、紅花に由来する吸収波長（530 nm）と露草に由来する二つの吸収波長（590 nm と 640 nm）がそれぞれ現われている。このおとから、この「紫」は、紅花の赤と露草の青を合わせて「紫」に発色させたものであることが解る。

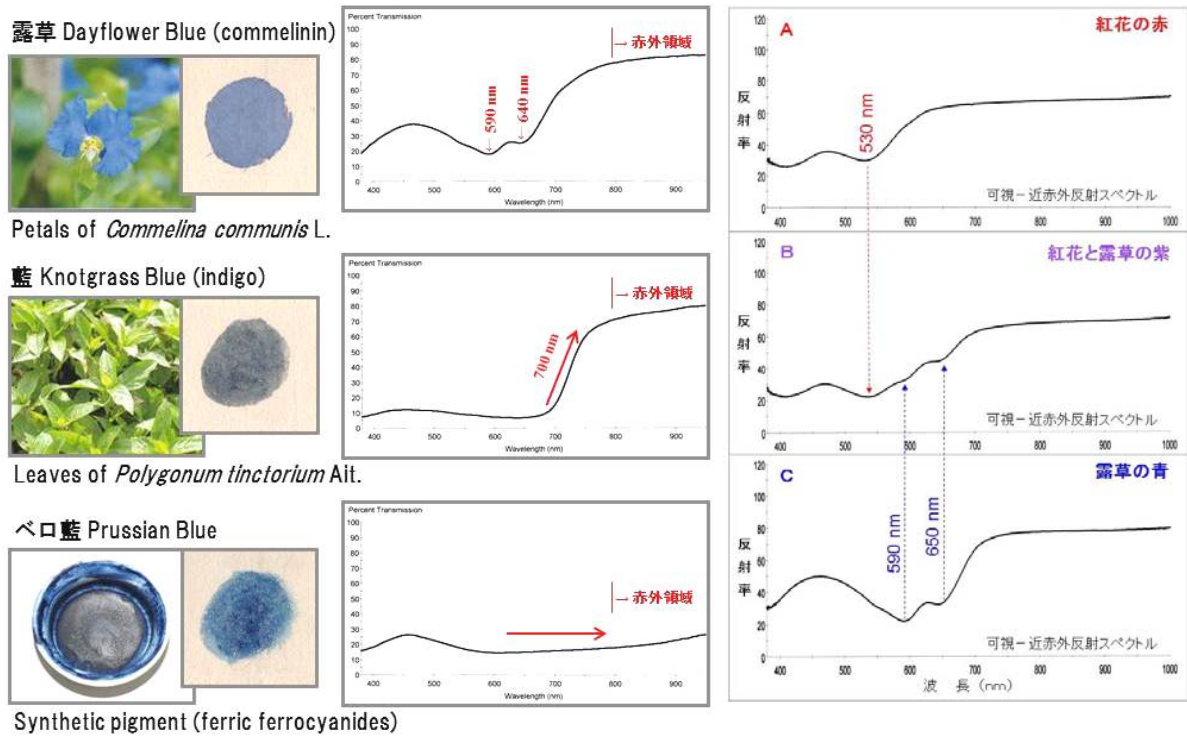


Fig. 7 浮世絵版画に使用された青色着色料「露草」「藍」「ペロ藍」(左)、そして赤色の紅花と青色の露草による「紫」(右) からそれぞれ得られた可視-近赤外反射スペクトル

まとめ

これまで、上記の三つの非破壊分析法によって、浮世絵版画に使用された色材を明らかにすることができた。具体的には、

- ① 赤色の色材として弁柄、朱、丹、紅（紅花）が、黄色の色材として石黄、トウオウ、ウコンが、そして青色の色材として露草、藍、ペロ藍がそれぞれ使用されていた^{5)~7)}。
- ② 紫色の発色には赤色の紅と青色の露草が、また緑の発色には青色の藍と黄色の石黄が、そして緋色の発色には紅とウコンが使用されていた⁷⁾。
- ③ 青色の着色料は、露草から藍へ、そして藍からペロ藍へと移行し、江戸で刊行された浮世絵版画にペロ藍が本格的に登場するのは1830年（天保元年）後半からである³⁾。
- ④ 全てペロ藍によるものとされていた葛飾北斎「富嶽三十六景」俗称「表富士」シリーズの青の色材は、36図全てにおいて、主版に藍が、色版にはペロ藍が使われていた。また、北斎の「諸国瀧廻り」シリーズにおいても同様であった⁶⁾。

〔文献〕

- 1) 下山 進、野田裕子：低レベル放射性同位体 (^{241}Am) を線源として用いる簡易携帯型蛍光X線分析装置及び日本古来の絵馬に使用された無機着色料の非破壊分析への応用、分析化学、**49**、1015-1021 (2000)。
- 2) 下山 進、野田裕子、朽津信明：低レベル放射性同位体 ^{55}Fe を線源として用いる簡易携帯型蛍光X線分析装置、分析化学、**51**、1045-1047 (2002)。
- 3) 下山 進、松井英男：RI 蛍光X線非破壊分析法による浮世絵版画へのプルシャンブルー（ベロ藍）導入過程の研究、日本原子力研究所、第7回 黎明研究報告会報告集、JAERI-Conf 2003-021、pp. 440 - 454 (2003)。
- 4) 下山進：放射性同位元素を線源に用いる蛍光X線分析—日本古来の絵馬や浮世絵版画に見られる青色着色料の非破壊分析—、中井泉編・日本分析化学会X線分析研究懇談会監修「蛍光X線分析の実際」、pp. 208-209、朝倉書店 (2005)。
- 5) 下山 進、野田裕子、勝原伸也：光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる日本古来の浮世絵版画に使用された着色料の非破壊同定、分析化学、**47**、93-100 (1998)。
- 6) 下山 進、松井英男、下山裕子：光ファイバー接続簡易携帯型分光器を用いる可視 - 近赤外反射スペクトルによる浮世絵版画青色着色料の非破壊同定、分析化学、**55**、121-126 (2006)。
- 7) 下山 進：図録「青春の絵師 鈴木春信—江戸のカラリスト登場」(2002) (千葉市美術館 山口県立萩美術館・浦上記念館) および図録「鳥居清長 江戸のビーナス誕生」(2007) (千葉市美術館)。