

ラマンイメージング装置による伊勢市版歌川派錦絵および版木の色材分析

Study of the Colors of Some Utagawa School Ukiyo-e and Its Woodblocks
Mainly Published by Ise-ichi Using Raman Imaging Equipment

小瀬戸恵美・落合周吉・増谷浩二・東山尚光・坂本章

KOSETO-HORYU Emi, OCHIAI Shukichi, MASUTANI Kouji,
HIGASHIYAMA Hisamitsu and SAKAMOTO Akira

- ①はじめに
- ②資料とその背景
- ③分析方法
- ④結果
- ⑤考察

[論文要旨]

本論では、色材分析の新たな試みとして携帯型ラマンイメージング装置を用いた歌川派錦絵版木群とその錦絵の分析の結果について報告する。著者らは、新たな分析手法の適用を目指し文化財測定用に特化した携帯型ラマンイメージング装置を開発した。このイメージング装置を用い、いくつかの版木および錦絵の分析をおこなったところ、黒、赤、青、緑の4色について、有意なラマンバンドを確認した。その結果、黒はカーボン由来顔料、赤は四酸化三鉛（鉛丹）、青はプルシアンブルー（ペロ藍）、緑はプルシアンブルーと石黄の混合であることが明らかとなった。

【キーワード】 錦絵, 版木, 歌川派, ラマンイメージング, 顔料

①……………はじめに

錦絵の版木は山桜の材に彫られて摺りに用いられるが、その大半は彫られた錦絵の商品価値が低くなると、匏で削られて他の錦絵にするための版木としてリサイクルされていた。

錦絵の輪郭や図柄の主要な部分を描き、他の色のガイドラインとなる主版（墨版）は版元にとって資産価値があるゆえに現存することもあるが極めて稀であり、ましてや色版はその消耗品的な性質もあいまってほぼ残存することはない。現存する最大の版木群はボストン美術館のビゲローコレクションの527枚であり、他にもフランク・ロイド・ライト財団蔵の広重の「江戸名所張交図回」の主版と色版や愛知県大洲市立肱川風の博物館・歌麿館蔵の「狐釣の遊び」の主版が確認されている。しかし、この度、国立歴史民俗博物館に所蔵された「歌川派錦絵版木」群（総枚数368枚）のように、単独の版元が短期間に作成した版木が色版も含めて大量に確認されたのは始めてのことであるといっても過言ではない。この色版が発見されたことは技術面だけでなく、色材研究においても大きな一歩となりえる。錦絵の色材は錦絵の重要な要素であるにもかかわらず、これまでは科学的分析が困難であった。肉眼でみた色味から顔料・染料名がつけられており、かならずしも実際の顔料・染料と一致するとは限らないことや、残された文献資料も少ないこと、日本画などのように支持体（紙や絹）の上に色材をのせて描くのではなく、色材を紙に摺りこむという技法によって色材と支持体がいわば一体化しているからである。しかし、色版は錦絵を摺る際、何度も繰り返して色材を塗付するため、版面上には錦絵に摺りこまれたそれよりも大量に色材が残っており、色材の同定の可能性が高くなる。また、後述のように、今回の「歌川派錦絵版木」が弘化2～嘉永元年（1845～48）の4年間に使用されたものと推測され、ある程度年代がはっきりしていることも分析の対象として非常に重要である。

錦絵の色材の研究は、近年、三次元蛍光スペクトルや蛍光X線分析法、可視～近赤外反射スペクトルなどによりおこなわれてきたが⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾、今回は新たな手法である携帯型ラマンイメージング装置を利用して、色材の解明を試みた。この手法は、これまで適用されてきた分析法が元素分析や分別同定が主であったのに比し、取得できる情報が物資の構造に由来する構造同定であること、事前の試料調整・処理を必要としないこと、イメージングにより広範囲の測定が可能であること、携帯性により文化財を移動せず、その場で測定できることなど、文化財測定に際して有利な点がある。

②……………資料とその背景

今回の分析の対象とした国立歴史民俗博物館所蔵「歌川派錦絵版木」は長く北陸地方の旧家に伝えられたもので、主版だけでなく色版も豊富に残っており、一枚の錦絵のための主版と色版がほぼ揃ったものも存在する。また、これらは「伊勢市」の商標を持ち、その多くは側面に四角の中に「辻」と書かれた墨書が焼印をもっている。伊勢市は従来、伊勢屋市兵衛といわれてきたが、江戸時代の資料にその名前は見出せない。現在、出版された錦絵から確認される伊勢市版錦絵は、すべて弘化期（1844～47）以降のもので天保期（1830～43）以前のものとは確認できず、伊勢市の錦絵で確認さ

れているものと当版木群の比較から勘案するに、伊勢市は弘化2～嘉永元年（1845～48）の短期間に錦絵の出版をおこなった版元とみられている⁽⁴⁾。また、版木側面に四角の中に辻の焼印・墨書があり、中には「角辻」の墨書をもつ一枚があることより、天保の改革による錦絵問屋解散以降、錦絵出版をおこない始めた団扇問屋「角辻」の錦絵出版における商標ではないかと推測されている⁽⁴⁾。絵師は歌川国芳、三代歌川豊国、歌川広重の江戸末期を代表する歌川派の絵師であり、画題は「源氏雲浮世絵合」「忠孝名誉奇人伝」「英明三十六合戦」「鏗鏘手練鍛の名刃」といった物語絵や武者絵がほとんどである。これらの版木群および当館所蔵の該当錦絵のうち、分析をおこない、かつ有意な結果が得られた当館所蔵の歌川国芳画「達男気性競 金神長五郎」嘉永元年（1848）頃の版木（図1～図3）、三代目歌川豊国画「東海道五十三対 鳴海」弘化2年（1845）頃の錦絵および同版木（図4～図7）、歌川広重画「英勇五人傑 吉岡兼房」弘化4年（1847）頃の錦絵および同版木（図8、図9）、歌川広重画「英勇五人傑 大川巴右衛門」弘化4年（1847）頃の錦絵（図10）、歌川国芳画「鏗鏘手練鍛の名刃 春藤次郎右衛門」弘化4年（1847）頃の錦絵（図11）、歌川国芳画「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」弘化4年（1847）頃の錦絵および同版木（図12～図14）の色材について報告する。ここに示す版木はその有意なラマンバンドがえられたもののみであるが、版木構成などの測定資料の詳細は表1に示す。また、加えて三代歌川豊国画「役者見立東海道五十三駅 沖津 児雷也」伊勢屋兼吉版、嘉永5年（1852）（個人蔵）（図15）、歌川広重画「東海道五拾三次 品川」保永堂版、天保（1830～44）前期（個人蔵）（図16）の青色着色部の分析結果も報告する。

③……………分析方法

3-1 ラマン分光法とは

ラマン分光法とは1929年にカルカッタのインド科学振興協会の研究所においてC.V. ラマンとK.S. クリシュナンによって発見された、ラマン効果に基づく分光法である。ラマン効果とはある分子に入射光をあてたとき、散乱された光の中に入射された光の波長と異なる光が含まれる現象をあらわし、このラマン効果により散乱された光と入射光のエネルギー差は物質内の分子や結晶の振動準位や回転準位もしくは電子準位の準位間エネルギーに対応している。これらの準位のうち振動準位間のエネルギーのやりとりを測定する振動ラマン分光が最もひろくおこなわれており、分子振動は分子内の原子配置や化学結合の様式などを反映するため、分子の同定だけでなく分子の構造解明が可能である。ラマン分光法では、この個々の分子に特有な、ラマン効果による入射光の振動数からのラマンバンドのシフト量（ラマンシフト）を測定することにより、物質の同定や構造解明をおこなう。

また、文化財への応用を考えたとき、ラマン分光法は利点として、1、前処理なしであるがままの状態での測定できる、2、レーザーを励起光とするので試料が少量でも測定可能である、3、非破壊、非接触で測定が出来る、などがあり、ヨーロッパなどではラマン分光法をもちいた文化財の測定と顔料の同定がおこなわれている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

表1 測定試料

画題について	年代	墨書	色(目視)	寸法	長辺側面	墨書・焼き印
歌川国芳画「達男気性競 金神長五郎」	嘉永元年(1848)頃	版木1	主板 不明色板	藍	39.2×27.5 22m/m	「ツ 五」
		版木2	「たん」 「草」		39.0×25.6 21m/m	
		版木3		紅 草ぼかし 藍ぼか し	39.4×23.3 23m/m	
		版木4		艶墨 茶	39.2×26.1 16m/m	
三代目歌川豊国画「東海道 五十三対 鳴海」	弘化2年(1845)頃	錦絵		—		
		版木1		藍 朱 艶墨	39.4×26.7 28m/m	「角つじ」
		版木2		草	39.5×26.9 25m/m	
		版木3	不明作色板 主板 無し 「板七枚」		39.5×26.8 21m/m	
		版木4		草 藍	39.3×26.9 25m/m	「角つじ」 「角つじ」
		版木5	「□□□□ 市工 重□ 錦 市 伊□□ 辻 房次郎」 辻は□の中に辻 「中□」 「つぶしよろしく ちゃ」	紫	39.3×26.9 29m/m	「角つじ」
版木6	「胤 うす□ら」	濃藍	39.3×27.0 25m/m	「角つじ」		
歌川広重画「英勇五人傑 吉岡兼房」	弘化4年(1847)年頃	錦絵				
		版木1	「にく目ぼかし うすおふど」 「き」		39.3×28.0 25m/m	「十八 六枚」
		版木2		墨	39.0×27.2 22m/m	「十八 六枚」
		版木3	「にく」	墨ぼかし上げ 肉(肌)	39.0×27.8 23m/m	「十八 六枚」
		版木4	「□引出し」 「かは色」	艶墨、墨ぼかし下げ 革色	39.4×27.1 20m/m	「十八 六枚」
版木5	「紅」	胤つぶし	39.2×27.5 23m/m	「十八 十八六枚」		
歌川広重画「英勇五人傑 大川巴右衛門」	弘化4年(1847)年頃	錦絵				
		版木1	「こいべに」	墨？	39.1×26.8 24m/m	
		版木2		胤つぶし？ 地つぶし？	39.3×26.9 21m/m	

歌川国芳画「鏗鏘手練鍛の名刃 春藤次郎右衛門」	弘化4年(1847)年頃	錦絵				
歌川国芳画「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」	弘化4年(1847)頃	錦絵				
	「鏗鏘手練鍛の名刃」は戯曲や講談での刃傷場面を描く10枚の揃い物。一筆庵こと溪斎栄泉が詞書を記す。名主双印は「村田・米良」、「吉村・村松」	版木1	主板 無し	39.2×26.6	25m/m	「銘刀 十郎兵衛 六枚」
		版木2	「うすあい」 「きいる めぼかし」	39.2×26.7	24m/m	「銘刀 十郎兵衛 六枚」
		版木3	「つ屋すみ」 「ねづみ」	39.2×26.7	23m/m	「銘刀 十郎兵衛 六枚」
		版木4	「時色」 「くさ」	38.8×26.7	23m/m	「銘刀 十郎兵衛 六枚」
		版木5	「べに ぼかし」 「むらさき」	38.8×26.8	22m/m	「銘刀 十郎兵衛 六枚」
						紫 朱 茶褐色
三代歌川豊国画「役者見立 東海道五十三駅 沖津 兎雷也」	嘉永5年(1852)	錦絵				
	「役者見立東海道五十三駅」は東海道の各宿場名に、芝居に登場する役柄を見立て、さらにその役に最適の役者を見立てたもの。「沖津兎雷也」は実際の宿場名は「奥津」だが、画題は音を通わせて「沖津」とし、画題枠には波が描かれ、「沖つ(奥津)白波(盗賊)」と判じている。版元は伊勢屋兼吉、彫師は「彫竹」横川竹次郎。役者は五代目瀬川菊之丞。					
歌川広重画「東海道五拾三 次 品川」(保永堂版)	「東海道五十三次」は、江戸時代に整備された五畿七道のうち、東海道を通る街道「東海道」にある53の宿場を描いたもの。「品川」では行列の最後尾と早朝店を開いている宿場外れの茶店と女達、明けはじめた品川沖から鮫州沖の海と茜色に染まった空が描かれている。	天保(1830~44)前期	錦絵			

3-2 ラマンイメージング装置について

一般的なラマン装置ではレーザー光を試料上の極小スポットに絞りこんで照射するが、この場合、試料を破壊する可能性があり、文化財測定においては非常な危険を伴う。これを回避するためには、レーザー出力を弱くするか、レーザーの試料への照射面積を大きくするかがある。著者らはレーザーの照射面積を大きくすることで試料の破壊の危険性を回避し、また、照射面積が大きくなったことを利用して3.3mm平方の大面积を測定領域として面測定が可能なラマンイメージング装置を構築し、文化財構成物質の構造解析をおこなうこととした。ラマンイメージングデータの最も一般的な測定法がマッピング法である。これは試料をオートステージに設置しステージを精度良く動かしながら、測定領域中の1点1点ラマンスペクトルを測定し、後で編集してラマンイメージデータに再編集するものであるが、測定に多大の時間を必要とする。そのためラマン装置の長時間安定性とオートステージの高精度な動きが要求される。今回開発のラマンイメージング装置は測定領域の区画全てを同時に測定できるものである。ラマン分光装置は様々なものが知られているが、ラマンイメージング装置のなかでも、特に、対象測定領域3.3mm平方のような大面积を測定できるラマンイメージング装置はほとんど知られていない。

今回、著者らが開発した機器は、通常のラマン分光装置で多く使用されている回折格子ではなく、分光素子として液晶チューナブルフィルター(LCTF)を使用している。そのイメージング装置の概念図を図17に示す。

励起レーザー光は測定領域全体(3.3mm平方)に照射され、試料から発生するラマン散乱光はLCTFに取り込まれる。LCTFは速い選択速度で透過する光の波長を任意選択し、ラマン散乱光はその波長ごとに二次元CCD検出器上に投影される。785nm励起ラマンイメージング装置で使用するCCD素子数は128×128である。素子のサイズは26 μ m平方なので、光学倍率が1対1の光学系なら測定面は3.3mm平方となる。この平面を幾つかに区切ってイメージングを測定できる。たとえば、1024(32×32)の空間に分割して測定したいときは4×4(16素子)を纏めて1分割区のデータとすればよい。この時の1分割区の大きさは104 μ m平方となる。3.3mm平方領域の測定(マクロ測定)では測定対象によって1分割区の大きさを52, 104, 208, 416, 832, 1664, 3328 μ m平方と選択することが出来る。より小さい空間分解能が必要な時は全体の測定対象領域を小さくする必要がある(ミクロ測定)。今回の測定は全てマクロ測定でおこなった。分割は16×16(256)または32×32(1024)でおこなった。

また、著者らはこの開発した785nmレーザー励起のラマンイメージング装置を錦絵測定用に浮世絵用ホルダーに取り付け、写真撮影用の高解像度カメラも合わせて搭載した。(図18)このカメラにより撮影された画像はイメージデータと同調して記録され、どの部分を測定したかが後からでも確認できるようになっている。錦絵の測定はこの浮世絵ホルダーに薄様をまき、同じく薄様をまいた磁石により垂直に固定しておこない、版木の測定は薄様をまいた浮世絵ホルダーに薄様をもちいて固定したうえでおこなった。

④……………結果

錦絵の分析はその支持体である紙の、版木の測定はその材料である木の蛍光が強く、ラマン分光測定が非常に難しい対象物であることが明らかになったが、そのうち、黒、赤、青、緑においては有意なラマンバンドが得られた。その結果を表2に示す。また各色の測定結果例を図19、図20、図22、図23に示す。

表2 測定結果

		黒色	赤色	青色	緑色
歌川国芳画「達男気性競 金神長五郎」	嘉永元年(1848)頃	炭素	四酸化三鉛(鉛丹)	フェロシアン化第二鉄 (プルシアンブルー)	—
三代目歌川豊国画「東海道 五十三対 鳴海」	弘化2年(1845)頃	炭素	—※	フェロシアン化第二鉄 (プルシアンブルー)	—
歌川広重画「英勇五人傑 吉岡兼房」	弘化4年(1847)頃	炭素	—	—	フェロシアン化第二鉄, 硫化砒素 (プルシアンブルー) (石黄)
歌川広重画「英勇五人傑 大川巴右衛門」	弘化4年(1847)頃	炭素	—	—	フェロシアン化第二鉄, 硫化砒素 (プルシアンブルー) (石黄)
歌川国芳画「鏝鏝手練鍛の 名刃 春藤次郎右衛門」	弘化4年(1847)頃	炭素	—	—	フェロシアン化第二鉄, 硫化砒素 (プルシアンブルー) (石黄)
歌川国芳画「鏝鏝手練鍛の 名刃 阿波の十郎兵衛」	弘化4年(1847)頃	炭素	—	フェロシアン化第二鉄 (プルシアンブルー)	フェロシアン化第二鉄, 硫化砒素 (プルシアンブルー) (石黄)
三代目歌川豊国画「役者見立 東海道五十三駅 沖津 児雷也」	嘉永5年(1852)	炭素	—	フェロシアン化第二鉄 (プルシアンブルー)	—
歌川広重画「東海道五拾三 次 品川」	天保(1830~44)前期	炭素	—	フェロシアン化第二鉄 (プルシアンブルー)	—

※三代目歌川豊国画「東海道五十三対 鳴海」の色版「朱」では顔料としての朱(硫化水銀)のラマンバンドは確認されなかった。

4-1 黒

錦絵の主版に使用される墨は漬け墨で、使い減らした墨屑を水にさらし、すりつぶして布ごししたものを使ったといわれている⁽⁷⁾。各錦絵、主版両方の黒色部分を測定したところ、どちらからも 1570cm^{-1} , 1360cm^{-1} 付近にラマンバンドが観測された。図19に示す測定例では「阿波の十郎兵衛」の刀鞘部分の測定部分と測定結果を示している。そのラマンシフトをみると炭素(ダイヤモンドライク 1325cm^{-1} , グラファイトライク 1570cm^{-1} 付近)に近似する 1360cm^{-1} , 1570cm^{-1} 付近のラマンバンドを観測した。これにより、錦絵の黒は炭素由来の黒を使用していることが明確となった。

4-2 赤

錦絵の赤色材としては、紅花抽出物である「紅花」、水銀を焼いた酸化水銀(朱)、緑礬を焼いた礬紅、あるいは鉄のせんくずを焼き水飛した鉄丹(紅殻)、鉛に硫黄と硝石を加えて焼いた酸化鉛(丹)が知られている⁽⁷⁾。紅花抽出物はそのほとんどが水溶性の黄色素サフロールイエローで、難水溶性の紅色素カルサミンは極少量(1%程度)しか含まれない。江戸期には黄色素を溶出したのちに発酵させて団子状にし、紅餅という名称で流通していたといわれるが、現代では残っていない。

また、礬紅と鉄丹は、礬紅は鉱物である緑礬から、鉄丹は鉄くずからという製造法がことなるものの、両者とも酸化第二鉄を主発色成分とする赤色酸化鉄であると考えられる。すなわち、錦絵の赤色材としては紅花抽出赤、酸化水銀赤、酸化鉄赤、酸化鉛赤が使用されていたと目される。

今回の歌川派版木では、図 20 に示すように版面に「たん」の記載のある「達男気性競 金神長五郎」の羽織に描かれた人物の足爪部分の測定をおこなったところ 540cm^{-1} 付近にラマンバンドが観測された。比較のため、当時使用していたとされる、酸化水銀、鉄丹、鉛丹のラマンスペクトル（図 21）と比較したところ、 538cm^{-1} の鉛丹のラマンバンドと非常に近似しており、錦絵の丹には四酸化三鉛が使用されていることがわかる。「紅花」のラマンスペクトルはいまだ報告されておらず、また前述のように現代では江戸期に使用していた紅餅の入手が困難であり、また参考として現在使用されている紅花抽出紅色素を使った伊勢半の化粧用固形紅の測定もおこなったが有意なラマンバンドが得られなかったため「紅花」のスペクトルは記載しない。

また、肉眼により朱色を呈しており、朱と分類された三代目歌川豊国画「東海道五十三対 鳴海」の色版からは硫化水銀のラマンバンドはみられなかった。

4-3 青

錦絵の青は初期には「露草」、次に藍の葉から抽出する「藍」が登場し、天保元年(1830年)頃から「ペロ藍（プルシアンブルー）」が使用されるようになる⁽⁷⁾。プルシアンブルー（フェロシアン化第二鉄）は1704年にベルリンで始めて製造された人工顔料で、1728年以降、工業生産で安価に作成できるようになり、1750年代には西洋では幅広く使用されるようになった。日本では平賀源内が1763年の『物類品隲』にプルシアンブルーについて記している。この青は1826年頃から清国商人がイギリスから輸入した余剰を日本に向けて大量に輸出したのを機に、1830年頃から日本でも安価な青色材として広く使用されたといわれる。

歌川派の色版、錦絵を測定すると、 2145cm^{-1} 付近にプルシアンブルーに特有のシアン化イオン（ CN^- ）のラマンバンドが観測され、これより、青色としてプルシアンブルー（ペロ藍）を使用したことがわかる。図 22 に示す三代目歌川豊国画「東海道五十三対 鳴海」の絞り藍色部分の錦絵および版木のデータをみると、双方にプルシアンブルーのシアン化物イオンに由来する 2145cm^{-1} 付近のラマンバンドが確認された。化学構造にシアン化物イオンをもつ青色色材はプルシアンブルーのみであるが、参考として、当時、錦絵に使用された記載は無いものの、顔料として使用されていた群青のスペクトルも図 23 に示す。群青は塩基性炭酸銅であり、シアン化イオンを持たず、ラマンスペクトルは全く異なる。

4-4 緑

錦絵の緑は、露草に硫化砒素（石黄）を混合したもの、あるいは棠梨（ずみ）の樹皮からとれる褐色がかかった黄色に藍を混合したものといわれている⁽⁷⁾。今回の歌川派の錦絵、色版の測定では、 2145cm^{-1} 付近にプルシアンブルー（ペロ藍）由来のラマンバンドが観測され、 283cm^{-1} 、 345cm^{-1} 付近に硫化砒素由来のラマンバンドが観測された。（図 24）また、硫化砒素はオーピメント（顔料名、石黄、雌黄）、リアルガー（顔料名、雄黄）の二種類があるが、このラマンバンドはオーピメント

の結晶構造によるものであり、このことから使用された緑はペロ藍に石黄を混合したものと考えられる。また、錦絵に使用されていないが日本の顔料として一般的にしられている緑青（水酸化炭酸銅）のラマンスペクトルも図 25 に示すが、錦絵の測定結果とは全く異なっていることがみてとれる。

⑤……………考察

5-1 ラマン分光法の有効性について

今回の伊勢市版歌川派版木群および同錦絵ほかのラマン分光分析で黒、赤、青、緑について有意な結果をえたことから、この手法の有効性が確認できた。非破壊分析では蛍光 X 線分析などの元素同定、分別同定が主であり、X 線回折などの構造同定が可能な分析法は試料採取を必要とする場合が多い文化財測定分野において、非破壊、非接触で前処理を必要とせず構造同定ができる当該手法は非常に有効である。また、緑の測定結果にみられるように幾種類かの顔料の混合により作成された色材であっても、それぞれの物質構造に由来するバンドがえられるので、中間色の測定が可能であることは大きな強みとある。ただ、ラマン散乱光が非常に弱い光のため、支持体から放出される蛍光などのバックグラウンドにより SN 比（信号の強さとノイズの強さとの比）が低下するという弱点もみられる。今回の測定に関しては、赤や青は鉛丹やプルシアンブルーの信号強度が弱いため、バックグラウンドとして支持体の蛍光をのぞくと SN 比がかなり低下し、緑では硫化砒素の信号強度が強いため SN 比は比較的よい。今後、これらの SN 比を向上させるためには、支持体の蛍光をいかにとりのぞくかがまず課題になるが、これには測定データの解析法を考慮するとともに装置自体の改良も必要になるかと思われる。

また、今回は既知の色材でラマンスペクトルがえられているものを比較データとしたが、ラマン分光法が分別同定ではなく、本来はそのバンドから構造決定が可能な同定法であることを鑑みると、現在は流通していない色材や褪色、変色してしまった色材の同定も期待できる。現段階では、ラマン分光法が文化財測定に適用された例がすくないため、色材のスペクトルがあきらかでないものがほとんどであるが、今後はスペクトルデータの蓄積などとともに、他の手法によるクロスチェックもおこない、文化財構成物質を科学的に明らかにすることにより、美術史的・歴史的な議論も可能となるであろう。

5-2 色材について

今回の測定で明らかとなった、黒：炭素由来黒色顔料、赤（丹）：四酸化三鉛、青：プルシアンブルー（ペロ藍）は従来から美術分野でいわれてきたものと一致する。また、緑に関しては、従来、露草と石黄の混合、あるいは藍とズミの混合といわれてきたが、今回の測定ではプルシアンブルーと石黄を混合したものであるという新たな知見をえた。ただし、これは今回の測定対象が江戸末期のすでにプルシアンブルーが広く使われていた時期のものであり、プルシアンブルーが使用されていなかった 1830 年以前では従来記述のような色材混合であった可能性も否めないため、錦絵における青色材の変遷を考慮しての分析が必要である。また、版木の測定はいままでおこなわれてお

らず、錦絵の自然学的分析も盛んにおこなわれるようになったのは近年であるため、制作年代や版元、画題中での使用法などには現時点では言及できないが、今後、さらに研究を進めることによって当時の錦絵制作の技術や色材の解明が期待できる。

⑥……………まとめ

伊勢市版歌川派版木群および同錦絵のうち、歌川国芳画「達男気性競 金神長五郎」、三代目歌川豊国画「東海道五十三村 鳴海」、歌川広重画「英勇五人傑 吉岡兼房」、歌川広重画「英勇五人傑 大川巴右衛門」、歌川国芳画「鏗鏘手練鍛の名刃 春藤次郎右衛門」、歌川国芳画「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」弘化4年(1847)頃の錦絵および同版木を、加えて歌川広重画「品川」(保永堂版)、三代目歌川豊国画「役者見立東海道五拾参次 沖津 児雷也」(伊勢屋兼吉版)を対象として、携帯型ラマンイメージング装置により非破壊・非接触で色材分析をおこなったところ、黒、赤、青、緑において有意なラマンバンドを観測した。その結果、従来からいわれていた、黒:カーボン由来黒色顔料、赤(丹):四酸化三鉛、青:プルシアンブルー(ペロ藍)が科学的に明らかになった。また、文献では露草と石黄の混合、あるいは藍にズミの樹皮からとれる褐色がかかった黄色色材の混合により作られていたとされる緑は、プルシアンブルーと石黄(オーピメント)の混合により作成されていたことの新たな知見がえられた。今回の分析は歌川派版木群の一部に対しておこなわれたものであり、今後、この版木群の分析をさらに進めることにより、江戸末期の錦絵に使用された色材など、錦絵の制作に関する技術が明らかとなる可能性がある。

謝辞

本研究に使用した携帯型ラマンイメージング装置は、科学技術振興機構(JST)革新技術開発研究事業(「文化財測定用携帯型ラマンイメージング・顕微赤外分光装置の開発研究」,〈平成17~19年度〉)の助成をうけ、株式会社エス・ティ・ジャパン、埼玉大学、国立歴史民俗博物館が共同開発したものである。また、錦絵研究者の岩切友里子氏、国立歴史民俗博物館大久保純一氏には各版木、錦絵の性格についてご教示いただきました。ここに記して感謝いたします。

註

(1)——下山進、松井英雄「浮世絵版画に使用された青色着色料の研究」『文化財情報学研究』三号 吉備国際大学文化財総合研究センター (2006)

(2)——下山進「浮世絵版画にみられる青」『文化財情報学研究』四号 吉備国際大学文化財総合研究センター (2007)

(3)——特別展『西洋の青—ブルシアンプルーをめぐる—』展示図録 神戸市立博物館 (2007)

(4)——岩切友里子「版元「伊勢市」の板木群」『企画展示 錦絵はいかにつくられたか』展示図録 国立歴史民俗博物館 pp.76～pp.84 (2009)

(5)——G.D.Smith and R.J.H.Clark “Raman

microscopy in art history and conservation science” in “Reviews in Conservation” number2, The international institute for conservation of historic and artistic works, pp.92 -pp.106 (2001)

(6)——R.J.H.Clark “Applications of Raman Spectroscopy to the Identification and Conservation of Pigments on Art Objects” in “Handbook of Vibrational spectroscopy”, John M. Chalmers and Peter R. Griffiths eds., John Willy & Sons Ltd., Vol.4, pp.2977 -pp.2992 (2002)

(7)——石井研堂『錦絵の彫と摺』芸艸堂 (1929)

小瀬戸恵美 (国立歴史民俗博物館研究部)
落合周吉 (株式会社エス・ティ・ジャパン)
増谷浩二 (株式会社エス・ティ・ジャパン)
東山尚光 (株式会社エス・ティ・ジャパン)
坂本章 (埼玉大学大学院理工学研究科)

(2009年4月6日受付, 2009年7月10日審査終了)

Study of the Colors of Some Utagawa School Ukiyo-e and Its Woodblocks Mainly Published by Ise-ichi Using Raman Imaging Equipment

KOSETO-HORYU Emi, OCHIAI Shukichi, MASUTANI Kouji,
HIGASHIYAMA Hisamitsu and SAKAMOTO Akira

In this paper we report the results of a new attempt at studying color material, in which mobile Raman imaging equipment has been used to analyse Utagawa school nishiki-e woodblocks and their nishiki-e. With the aim of applying a new analytical method, specialised mobile Raman imaging equipment has been developed for monitoring cultural properties. Using this imaging equipment, we carried out studies of a number of woodblocks and nishiki-e, evaluating the significant Raman band for the four colors; black, red, blue and green. By this method I discovered that the black was a carbon derived pigment, the red was trilead tetraoxide (red-lead), the blue was Prussian blue, and the green was a mixture of Prussian blue and orpiment.

Keywords: Nishiki-e, Woodblock, Utagawa school, Raman imaging, pigment



图1 歌川国芳画
「達男気性競 金神長五郎」 主版



图2 歌川国芳画
「達男気性競 金神長五郎」 色版「たん」



图3 歌川国芳画
「達男気性競 金神長五郎」 色版「草」



图4 三代目歌川豊国画
「東海道五十三對 鳴海」



图5 三代目歌川豊国画
「東海道五十三對 鳴海」 主版



图6 三代目歌川豊国画
「東海道五十三対 鳴海」色版「藍」



图7 三代目歌川豊国画
「東海道五十三対 鳴海」色版「草」



图8 歌川広重画
「英勇五人傑 吉岡兼房」



图9 歌川広重画
「英勇五人傑 吉岡兼房」色版「かは色」



图10 歌川広重画
「英勇五人傑 大川巴右衛門」



图11 歌川国芳画
「鏗鏘手練鍛の名刃 春藤次郎右衛門」



図12 歌川国芳画
「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」



図13 歌川国芳画
「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」 主版



図14 歌川国芳画
「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」 色版「くさ」



図15 三代歌川豊国画
「役者見立東海道五十三駅 沖津 児雷也」



図16 歌川広重画
「東海道五拾三次 品川」

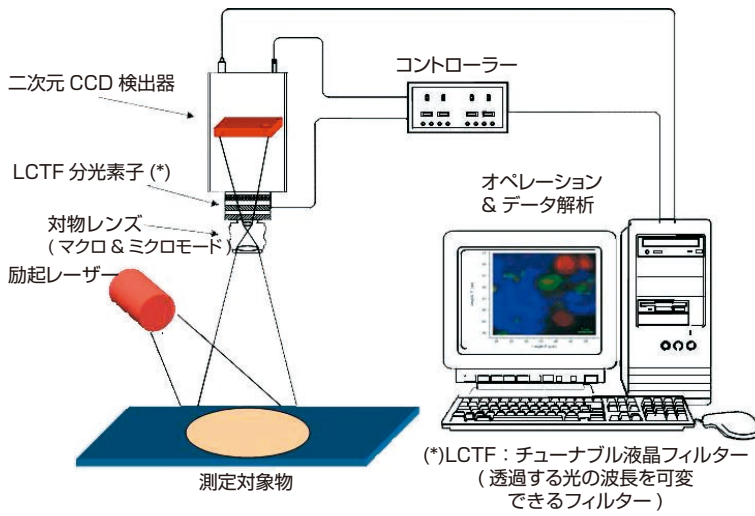


図 17 開発したラマンイメージング装置の概略図

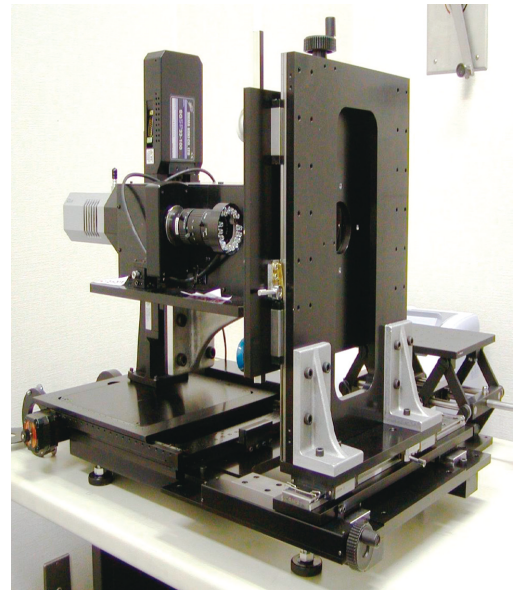


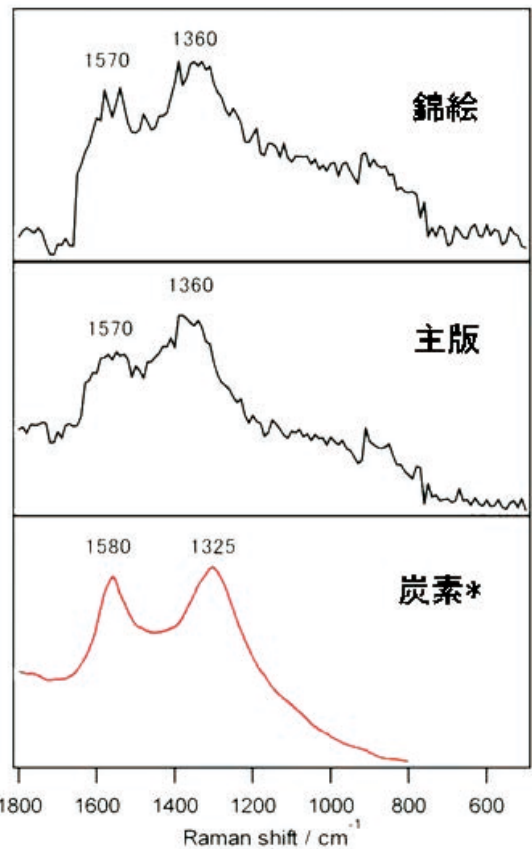
図 18 浮世絵測定用ホルダーに取り付けられたラマンイメージング装置



錦絵



版木(主版)



* UCL Chemistry - Chemistry Resources -
Raman Spectroscopic Library
<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

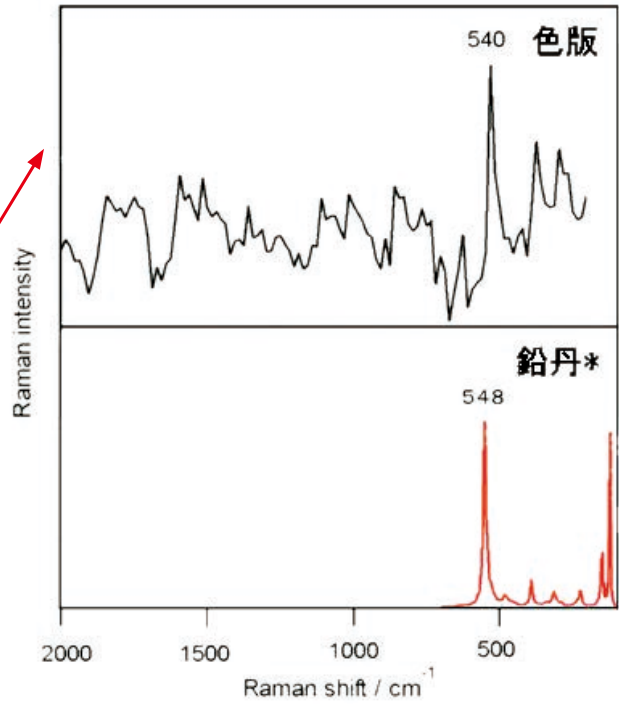
図 19 黒色測定例: 歌川国芳画「鑿鑄手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」



錦絵



色版



* UCL Chemistry - Chemistry Resources -
Raman Spectroscopic Library
<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

図20 赤色測定例:歌川国芳画「達男気性競 金神長五郎」

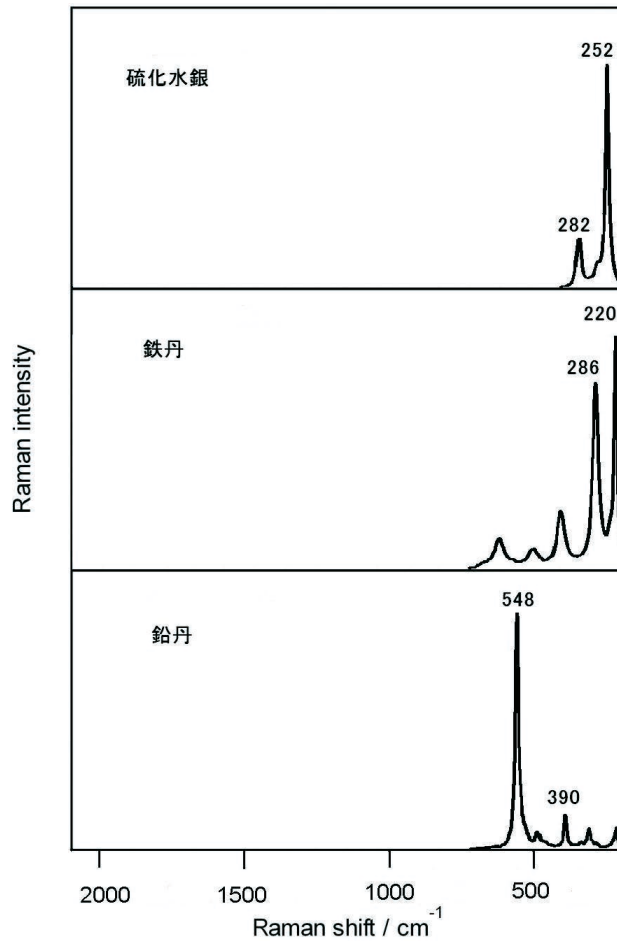


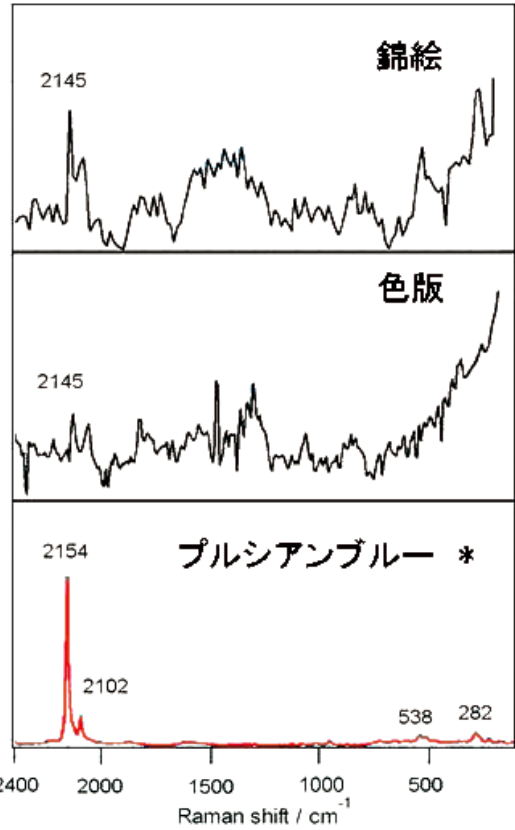
図21 硫化水銀, 鉄丹, 鉛丹のラマンスペクトル



錦絵



色版



* UCL Chemistry - Chemistry Resources -
Raman Spectroscopic Library
<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

図22 青色測定例:三代目歌川豊国画「東海道五十三対 鳴海」

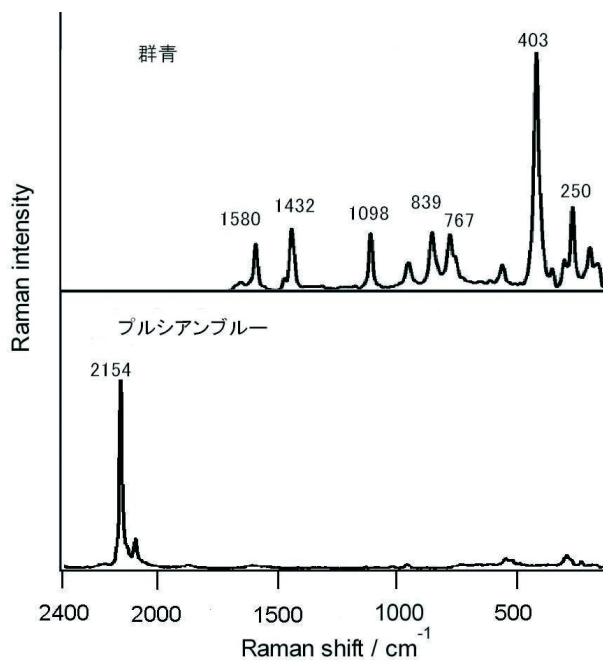


図23 群青とプルシアンブルーのラマンスペクトル

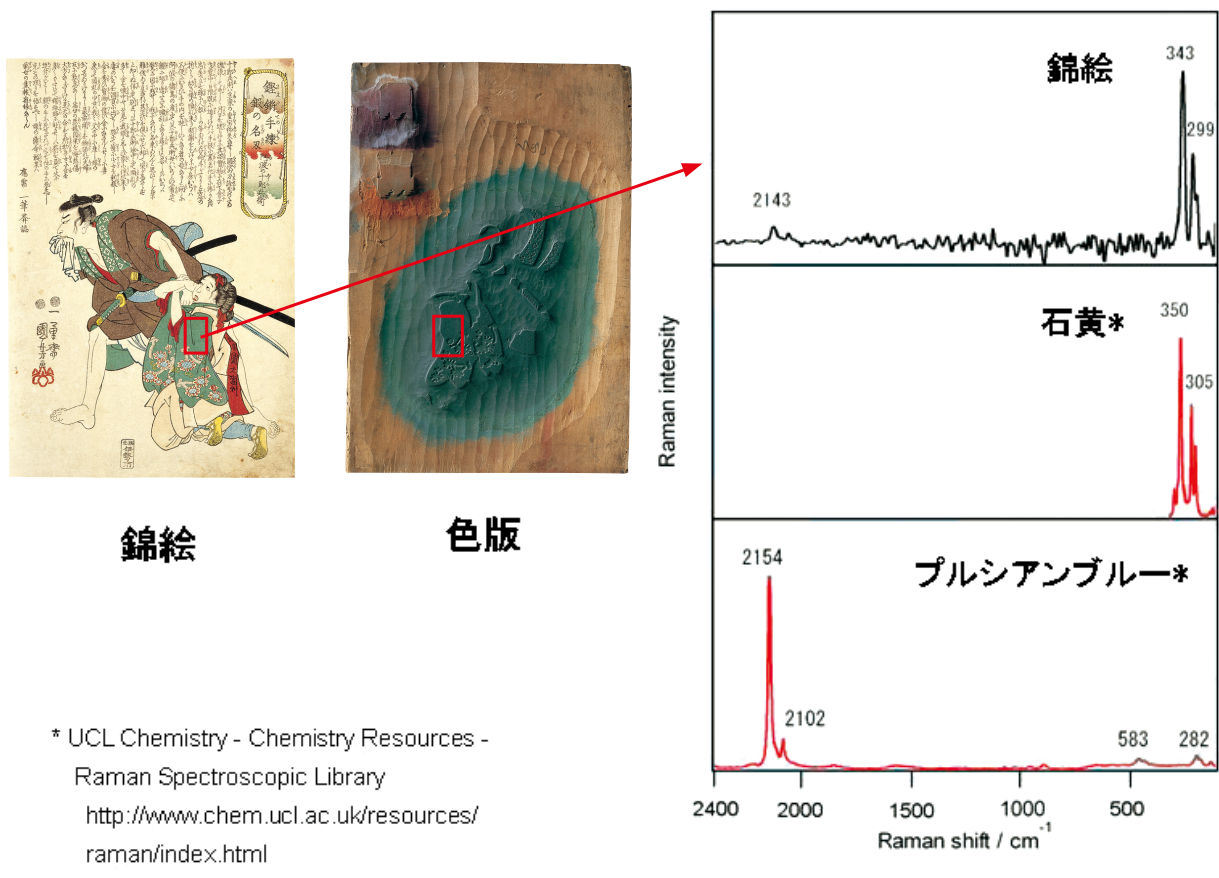


図24 緑色測定例:歌川国芳画「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」

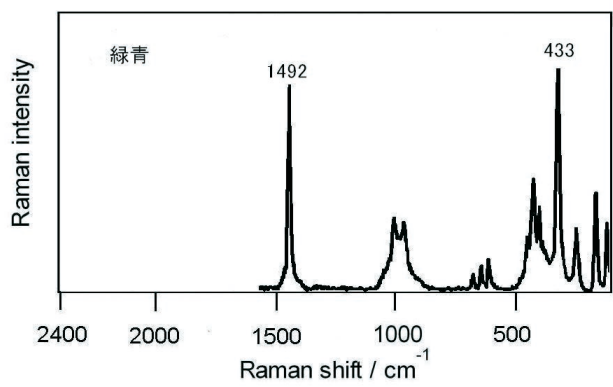


図25 緑青のラマンスペクトル